

DE2626769

Publication Title:

Crosslinkable polymeric compounds

Abstract:

The invention relates to organic polymers which can be crosslinked under the action of light and which are suitable for carrying out photomechanical processes. These polymers are photochemically considerably more sensitive than known comparable polymers and their sensitivity can additionally also be further increased by means of a combination with sensitizers. The molecular weight is at least 1,000. The polymers contain, as light-sensitive groups, groups of the formula I (I) wherein R and R1 independently of one another denote alkyl groups with at most 4 C atoms, or R and R1 conjointly denote the remaining part of a 5-membered to 6-membered carbocyclic ring.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑤①

Int. Cl. 2:

C 08 F 26/00

C 08 F 8/30

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 26 769 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 26 769

⑫

Aktenzeichen:

P 26 26 769.6

⑬

Anmeldetag:

15. 6. 76

⑭

Offenlegungstag:

13. 1. 77

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

18. 6. 75 Schweiz 7957-75

27. 11. 75 Schweiz 15391-75

⑤④

Bezeichnung:

Vernetzbare polymere Verbindungen

⑦①

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦④

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Baumann, Niklaus, Dr., Marly; Zweifel, Hans, Dr., Muttensz;
Baumann, Marcus, Dr., Basel (Schweiz);
Waterhouse, John Sidney, Dr., Cherry Hinton,
Cambridge (Großbritannien)

DT 26 26 769 A 1

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Asseman
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer
Dipl.-Ing. F. Klingeisen - Dr. F. Zumstein jun.
Patentanwälte
8 München 2, Bräuhausstraße 4

2626769

Case 3-9954/1+2/+ /ZFO

Deutschland

Vernetzbare polymere Verbindungen

Die Erfindung betrifft neue organische Polymere, welche sich unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzen lassen. Da die unter dem Einfluss der elektromagnetischen Strahlung vernetzten Anteile der Polymere sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von den nicht bestrahlten Anteilen der Polymeren unterscheiden, sind unter Anwendung der neuen Polymeren photomechanische Verfahren durchführbar.

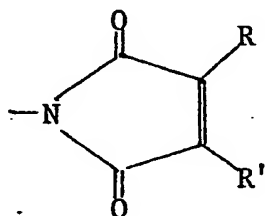
Es sind bereits eine Reihe von Polymeren bekannt, welche sich unter der Einwirkung von Licht vernetzen lassen. In

2626769

den meisten dieser lichtempfindlichen Polymeren sind die photoaktiven Gruppen als seitenständige Substituenten mit der Polymerkette verknüpft. In diesem Zusammenhang ist insbesondere auf die folgenden japanischen Offenlegungsschriften hinzuweisen:

JA 49-128991
JA 49-128992
JA 49-128993
JA 50-5376
JA 50-5377
JA 50-5378
JA 50-5379
JA 50-5380

In diesen japanischen Patentanmeldungen werden Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Polymeren beansprucht, wobei diese Polymeren als lichtempfindliche Gruppen solche der Formel II



(II)

enthalten, in der R einen aromatischen Rest und R' H, Halogen, Alkyl oder -CN bedeuten.

Derartige bekannte Polymeren haben aber den Nachteil, dass sie für besondere phototechnische Anwendungen eine viel zu geringe photochemische Empfindlichkeit aufweisen. Diese Eigenschaft wirkt sich insbesondere in der Weise negativ

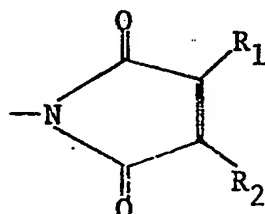
2626769

aus, dass bei der Durchführung entsprechender photomechanischer Verfahren letztlich unscharfe Bilder bzw. Reliefbilder entstehen, und dass zu lange Belichtungszeiten benötigt werden.

Dieser Nachteil lässt sich bei diesen Polymeren auch nicht durch den Einsatz von Sensibilisatoren für photochemische Reaktionen beseitigen. Offensichtlich wird nämlich die Entfaltung der Wirkung dieser Sensibilisatoren durch diese bekannten lichtempfindlichen Polymeren sehr stark herabgesetzt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung von durch Licht vernetzbaren Polymeren, welche die Nachteile der beschriebenen bekannten Polymeren nicht aufweisen, welche also eine grössere Empfindlichkeit gegen elektromagnetische Wellen aufweisen, und bei denen sich zusätzlich diese Empfindlichkeit auch noch durch Kombination mit Sensibilisatoren erheblich steigern lässt.

Gegenstand der Erfindung sind unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzbare Polymere deren Durchschnittsmolekulargewicht mindestens 1000 beträgt und die pro Molekül durchschnittlich mehr als zwei Maleinimidgruppen der Formel I

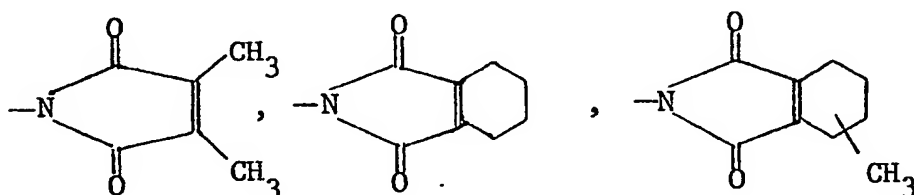


(I)

2626769

aufweisen, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander, Alkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, oder R_1 und R_2 zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bedeuten.

Insbesondere enthalten die Polymeren gemäss der Erfindung folgende Maleinimidgruppen der Formel I:



Eine besondere Vorzugsform stellen dabei solche Polymere dar, welche die die zuerst genannte der drei Maleinimidgruppen enthalten.

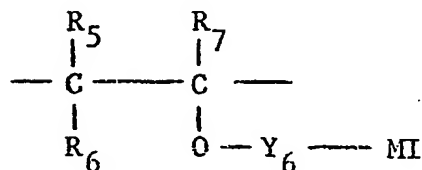
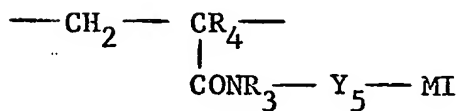
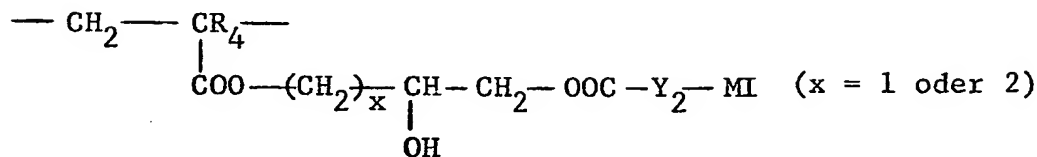
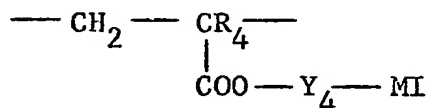
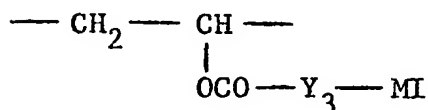
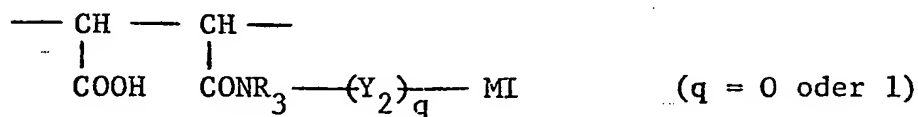
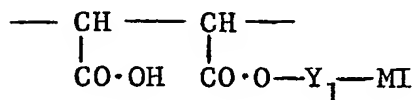
Bei den erfindungsgemässen Polymeren handelt es sich insbesondere um polymere Verbindungen aus der Gruppe Polyester, Polyesteramide, Polyamide, Polyimide, Polyamid-imide, Polyester-amid-imide, Polyäther, Polyamine (einschliesslich Polyimine), Polyurethane, Polykondensate auf der Basis von Phenol-Formaldehyd (Novolake), Polysaccharide, Gelatine, Organopolysiloxane und Polymere, welche durch Homo- oder Copolymerisation von reaktive C=C-Doppelbindungen enthaltenden Monomeren entstehen.

Erfindungsgemässe Polymere sind insbesondere die folgen-

2626769

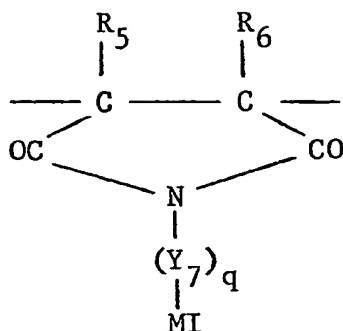
den 7 Typen (A bis G) von polymeren Verbindungen:

- A) Homo- oder Copolymerisate von reaktive C=C-Doppelbindungen enthaltenden Monomeren mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 1 000 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekulkettengliedern der Formeln



2626769

und



enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

Y₂ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder araliphatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (jeweils insgesamt höchstens bis 18 C-Atome enthaltend)

bedeuten,

in denen

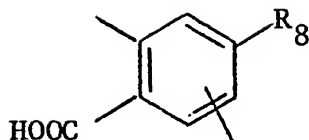
Y₁ dieselbe Definition wie Y₂ hat oder die Gruppierung



darstellt,

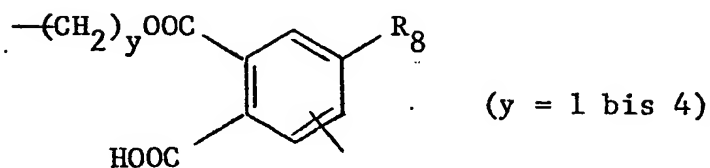
Y₃ dieselbe Definition wie Y₂ hat oder die Gruppierung

2626769



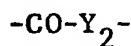
darstellt,

Y_4 dieselbe Definition wie Y_2 hat oder die Gruppierung



darstellt,

Y_5 dieselbe Definition wie Y_2 hat oder die Gruppierung



darstellt,

Y_6 dieselbe Definition wie Y_2 hat, vorzugsweise einen aliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen Rest bedeutet,

Y_7 dieselbe Definition wie Y_2 hat, wobei q vorzugsweise 0 ist,

und in denen

R_3 H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,

R_4 H oder Alkyl, vorzugsweise Methyl,

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander H, Halogen, Cyano, Alkyl, Aryl, Aralkyl, vorzugsweise jedoch H,

2626769

und

R_8 H, $-COOH$ oder $-COO(CH_2)_zCH_3$ ($z = 0$ bis 18)
bedeuten.

(Zu den chemischen Formeln in dieser Patentanmeldung ist grundsätzlich folgendes festzustellen: Werden zweiwertige, durch in Symbol (z.B. "Y") charakterisierte Molekülreste, welche Teile einer Grundformel darstellen, durch weitere Formeln näher erläutert, so werden diese zweiwertigen Reste räumlich immer so angeführt, dass sie ohne Drehung in die Grundformel eingebaut werden können. Die Rechts-Links-Anordnungen sowohl der Grundformel als auch der Formel des jeweiligen näher erläuterten, zweiwertigen Molekülrestes sind also unverändert zu lassen)

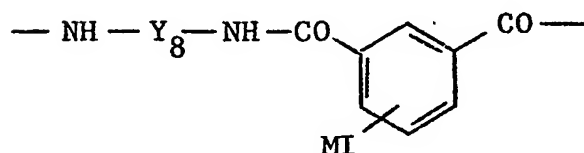
Soweit es sich bei A) um Copolymerisate handelt, weisen dieselben ausser den die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern vorzugsweise solche Molekülkettenglieder auf, welche sich von den folgenden maleinimidgruppenfreien Comonomeren ableiten:

Olefine, Vinylhalogenide, beispielsweise Vinylbromid, Vinylchlorid und Vinylfluorid, Vinylidene, beispielsweise Vinylidenchlorid, Nitrile, α, β -ungesättigter Säuren, beispielsweise Acrylnitril oder Methacrylnitril, α, β -ungesättigte Säuren, ihre Ester oder Halogenderivate, bei-

2626769

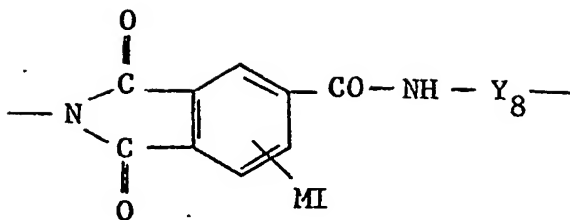
spielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Methylmethacrylat, Aethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Octylacrylat, 2-Aethyl-hexylacrylat, Aethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Dimethylaminoäthylmethacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat, Glycidylmethacrylat, Gycidylacrylat oder Chlormethylmethacrylat, α, β -ungesättigte Carbonsäureamide und ihre Derivate, beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, aromatische Vinylverbindungen, beispielsweise Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol oder α -Chlorstyrol, Vinylketone, beispielsweise Methylvinylketon, Vinylester, beispielsweise Vinylacetat, heterocyclische Vinylverbindungen, beispielsweise Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Vinyläther sowie Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen.

B) Polyamide oder Polyamid-imide mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 50 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln



und

2626769



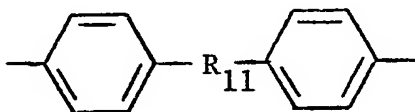
enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

Y_8 einen aliphatischen Rest mit mindestens 2 C-Atomen
oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen,
oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-
aromatischen Rest (mit jeweils höchstens bis zu
18 C-Atomen)

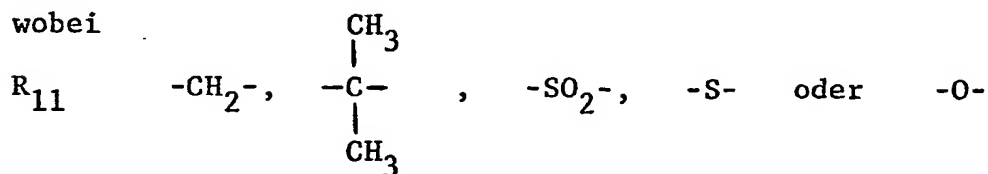
oder

einen Rest der Formel



darstellen,

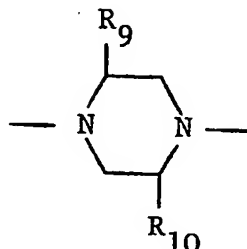
wobei



bedeutet,

2626769

und wobei im Falle der Polyamide der Rest $\text{-NH-Y}_8\text{-NH-}$ auch die Gruppierung



darstellen kann, in der R_9 und R_{10} unabhängig voneinander H, Methyl oder Phenyl sein können.

Eingeschlossen sind auch Copolyamide und Copolyamidimide, welche ausser den die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern auch solche Molekülkettenglieder aufweisen, welche sich von Maleinimidgruppen freien Comonomeren, d.h. von Dicarbonsäuren oder zur Imidbildung befähigten Tri- und Tetracarbonsäuren und/oder Diaminen ableiten.

Beispiele für solche Carbonsäuren oder deren Derivate sind:

Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentan-dicarbonsäure, Phthalsäureanhydrid, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Dicarboxydiphenyläthan, Naphthalin-2,5-dicarbonsäure, Thiophen-

2626769

2,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, sowie die entsprechenden Dichloride, definitionsgemässen Diester und Salze;

Trimellitsäure-1,2-anhydrid-chlorid (1,3-Dioxo-benzo[c]oxalan-5-carbonsäurechlorid), Trimellitsäureanhydrid, das Trimellitsäure-Na- oder -Ammoniumsalz sowie definitionsgemässe Ester;

Pyromellitsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,3',4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methan-dianhydrid, Bis(2,5,6-trifluor-3,4-dicarboxyphenyl)methan-dianhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propan-dianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)äther-dianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfon-dianhydrid, N,N-(3,4-dicarboxyphenyl)-N-methylamin-dianhydrid, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-diäthylsilan-dianhydrid, 2,3,5,7- und 1,2,5,6-Naphthalin-tetracarbonsäuredianhydrid.

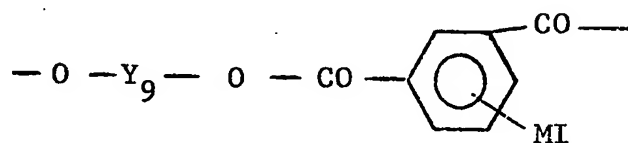
Als Beispiele für zur Polykondensation geeignete Diamine seien genannt:

o-, m- und p-Phenylendiamin, Diaminotoluole, wie 2,4-Diaminotoluol, 1,4-Diamino-2-methoxybenzol, 2,5-Diaminoxylol, 1,3-Diamino-4-chlorbenzol, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyläther, 4,4'-Diaminodiphenyl-

2626769

thioäther, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminobenzenphenon, 4,4'-Diaminodiphenylharnstoff, 1,8- oder 1,5-Diaminonaphthalin; 2,6-Diaminopyridin, 2,4-Diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-s-triazin, Di-, Tri-, Tetra-, Hexa-, Hepta-, Octa- und Decamethyldiamin, 2,2-Dimethylpropyldiamin, 2,5-Dimethylhexamethyldiamin, 4,4-Dimethylheptamethyldiamin, 3-Methylheptamethyldiamin, 3-Methoxyhexamethyldiamin, 2,11-Diaminododecan, 1,2-Bis(3-aminopropoxy)-äthan, N,N'-Dimethyläthyldiamin, N,N'-Dimethyl-1,6-diaminohexan sowie die Diamine der Formeln $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2$ und $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$; 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis(2-methyl-4-aminopentyl)benzol, 1,4-Bis(aminomethyl)benzol.

C) Polyester mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 50 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel



enthalten, in der

MI der Maleinimidgruppe der Formel I

Y_9 einen aliphatischen Rest mit mindestens 2 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen

2626769

oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen) bedeuten.

Eingeschlossen sind auch Copolyester, welche ausser den die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern auch solche Molekülkettenglieder aufweisen, welche sich von Maleinimidgruppen freien Comonomeren, d.h. von Dicarbonsäuren oder kondensationsfähigen Dicarbonsäurederivaten und/oder Diolen ableiten.

Beispiele für solche Carbonsäuren oder deren Derivate sind:

Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentan-dicarbonsäure, Phthalsäureanhydrid, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Dicarboxydiphenyläthan, Naphthalin-2,5-dicarbonsäure, Thiophen-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,3-dicarbonsäure, sowie die entsprechenden Dichloride, definitionsgemässen Diester und Salze; Maleinsäure und Fumarsäure und deren Derivate, Trimellitsäure-1,2-anhydrid-chlorid (1,3-Dioxo-benzoxalan-5-carbonsäurechlorid), Trimellitsäureanhydrid, das Trimellitsäure-Na- oder -Ammoniumsalz sowie definitionsgemässe Ester; 2,3,3',4'-Benzophenon-tetracarbon-

2626769

säuredianhydrid, 2,2',3,3'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenyl-tetracarbonsäuredianhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methan-dianhydrid, Bis(2,5-6-trifluor-3,4-dicarboxyphenyl)methan-dianhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propan-dianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)äther-dianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfon-dianhydrid, N,N-(3,4-dicarboxyphenyl)-N-methylamin-dianhydrid, Bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-diäthylsilan-dianhydrid, 2,3,5,7- und 1,2,5,6-Naphtalin-tetracarbonsäuredianhydrid.

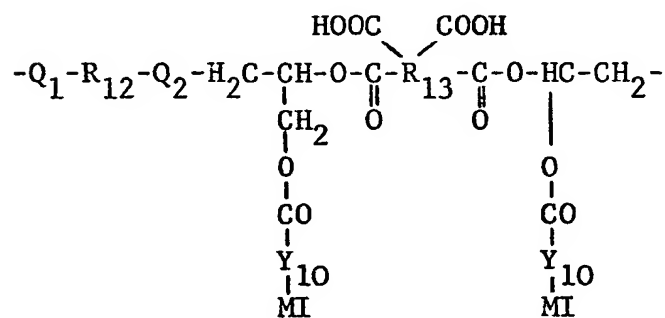
Als Beispiele für zur Kondensation geeignete Diole seien genannt:

Aethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-, 1,4- und 2,3-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,5- und 2,4-Pentandiol, 1,6- und 2,5-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 2-Aethyl-2-butyl-1,3-propandiol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 4-Amino-cyclohexanol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxy-3-methoxybenzol, 1,2-Dihydroxy-4-nitrobenzol, 2,6-Dihydroxytoluol, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydroxynaphtalin, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl,

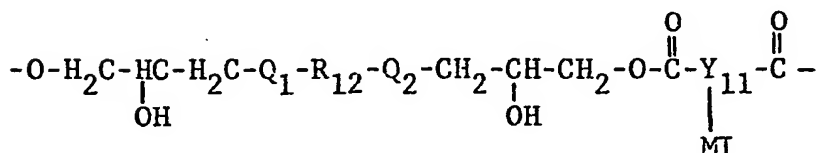
2626769

4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan,
 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan(Bisphenol A),
 2,2'- und 4,4'-Dihydroxy-diphenyläther,
 3,3', 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon;
 2,4-Dihydroxy-5-methyl-pyrimidin,
 2,3-Dihydroxypyridin, 3,6-Dihydroxy-pyridazin.

D) Polymere vom Typ der Polyester mit Durchschnittsmolekulargewichten von mindestens 1 000, welche durch Reaktionen von Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren mit Carboxylgruppen oder Anhydridgruppen enthaltenden Monomeren entstanden sind und welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln



und



609882/1039

2626769

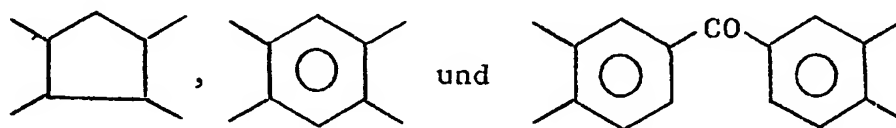
enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I,

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander $-NR_{16}-$ oder $-O-$, wobei R_{16} = Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt, und

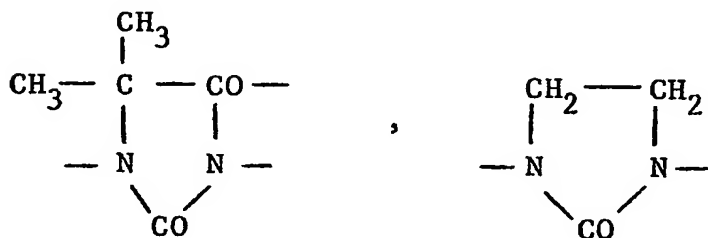
R_{12} , Y_{10} und Y_{11} unabhängig voneinander einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen), bedeuten, und

R_{13} dieselbe Definition wie R_{12} hat oder aber eine der Gruppierungen



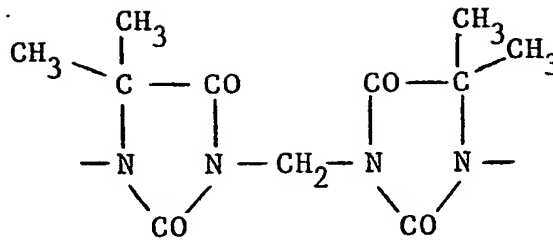
darstellt,

und wobei im Falle der zuerst angegebenen Formel der Molekülrest $-Q_1-R_{12}-Q_2-$ auch eine Gruppe der Formeln



und

2626769



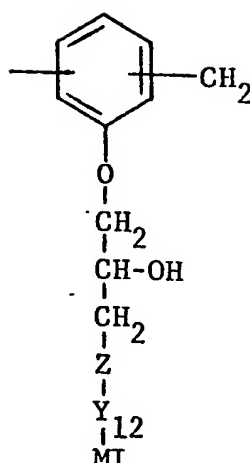
bedeuten kann.

Eingeschlossen sind auch Copolyester, welche ausser den die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern auch solche Molekülkettenglieder aufweisen, welche sich von Maleinimidgruppen freien Comonomeren, d.h. von Monomeren mit z.B. zwei Gycidylgruppen, Dicarbonsäuren und Anhydriden oder Dianhydriden ableiten.

E) Polykondensate auf der Basis von Phenol-Formaldehyd (Novolake) mit Durchschnittsmolekulargewichten von mindestens 1 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel

609882/1039

2626769



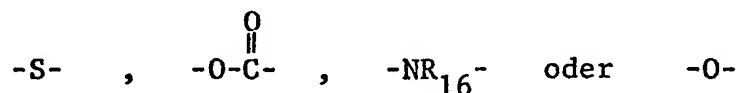
enthalten, in der

MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

Y₁₂ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen)

darstellen,

Z eine der Gruppierungen



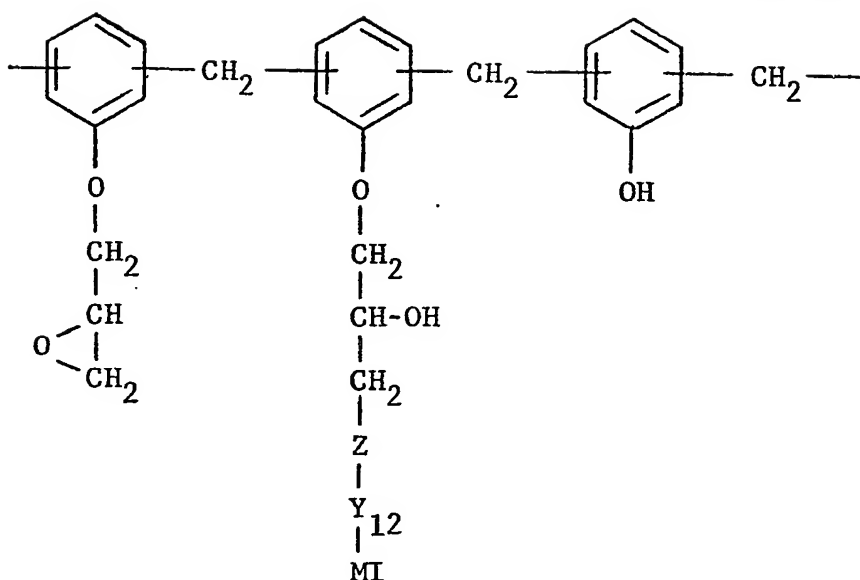
bedeutet,

wobei R₁₆ für Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Phenyl steht.

Eingeschlossen sind auch solche Novolake, bei denen noch freie Glycidyl- und/oder freie -OH- Gruppen neben denen die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern vorhanden sind, wie z.B. entsprechend der folgenden Formulierung:

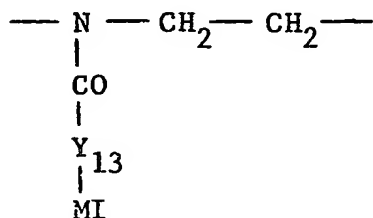
609882/1039

2626769



Solche Kondensate mit teilweise freien Epoxidgruppen können gegebenenfalls nach erfolgter Belichtung durch in der Wärme wirksame Epoxidhärter, insbesondere katalytische Härter wie Dicyandiamid, nachgehärtet werden. Die so nachgehärteten Produkte zeigen eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze als die lediglich durch Belichtung vernetzten.

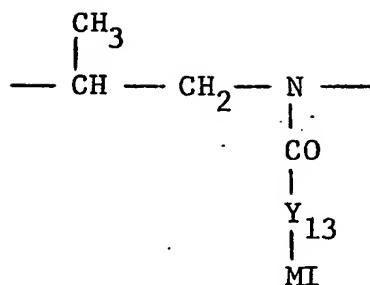
F) Polyäthylenimine mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 1 000 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln



oder

609882/1039

2626769



enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I

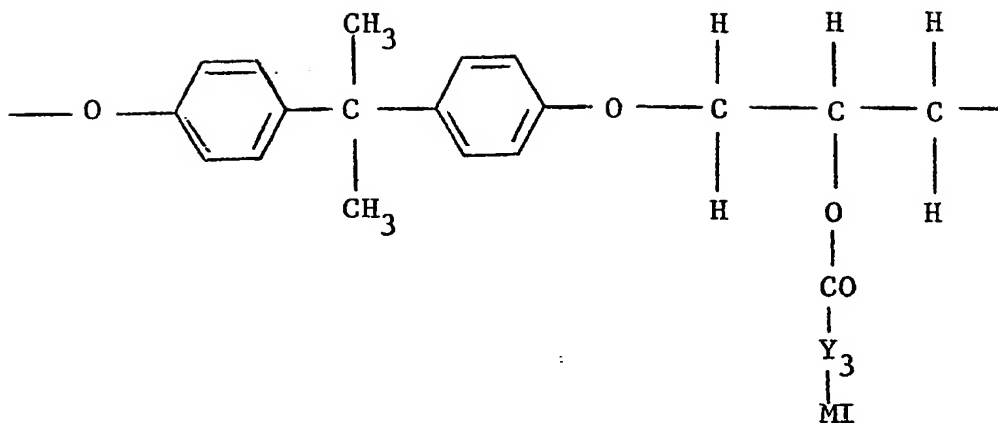
und

Y_{13} einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen), bedeuten.

G) Polymerisate auf Polyätherbasis (insbesondere Phenoxyharze), mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 1 000 bis 1 000 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel

609882/1039

2626769

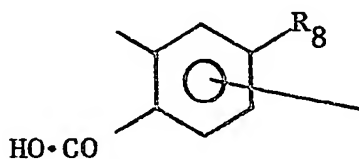


enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I

und

Y₃ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder araliphatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (jeweils insgesamt höchstens bis 18 C-Atome enthaltend) oder die Gruppierung



bedeutet,

609882/1039

2626769

wobei R_8 für $-H$, $-COOH$ oder $-CO \cdot O(CH_2)_zCH_3$ ($z = 0$ bis 18) steht.

Die erfindungsgemässen Polymeren lassen sich nach an sich bekannten Synthesemethoden zur Herstellung von Makromolekülen mit photoaktiven seitenständigen Gruppen (auch pendente oder hängende Gruppen genannt) herstellen. Grundsätzlich kommen folgende Wege in Betracht:

1. Einbau der lichtempfindlichen Gruppe in eine bestehende Polymerkette.
2. Aufbau der Polymerkette aus Monomeren, die die lichtempfindlichen Maleinimidgruppen bereits enthalten, wobei die Polymerkette durch
 - 2.1. Polymerisation oder
 - 2.2. Polyaddition oder
 - 2.3. Polykondensation

aufgebaut werden kann. Zu bemerken ist, dass mit den Methoden 1 und 2 gleiche Produkte erhalten werden können, so dass sich in vielen Fällen wahlweise die Methode 1 oder die Methode 2 anwenden lässt.

Werden die lichtempfindlichen Maleinimidgruppen durch eine Sekundärreaktion in eine bereits vorhandene Polymerkette eingebaut, so erfolgt dieser Einbau entweder durch eine Kondensationsreaktion unter Austritt von

609882/1039

2626769

H₂O, H₂S, Halogenwasserstoff oder dgl. oder durch eine Additionsreaktion unter gleichzeitiger Oeffnung eines Ringsystems, wie z.B. einer Dicarbonsäureanhydridgruppe oder einer Epoxidgruppe.

Dabei enthält im Falle der Kondensation entweder das Polymer seitenständig Gruppen vom Typ -OH , -SH , -NH₂ , Alkyl-NH-, Aryl-NH- oder dgl. und die die Maleinimidgruppe enthaltende, anzukondensierende Verbindung Gruppen vom Typ -CO·Cl , -CO·OH oder dgl.; oder aber man geht von umgekehrten Verhältnissen aus, d.h. die Ausgangspolymeren enthalten seitenständig Gruppen vom Typ -CO·Cl , -CO·OH oder dgl. und die die Maleinimidgruppe enthaltende, anzukondensierende Verbindung enthält die für die Kondensation geeigneten Partnergruppen -OH ,SH u.s.w. Die Kondensation erfolgt nach bekannten Methoden, vorzugsweise in Lösung.

Im Falle des Einbaus der Maleinimidgruppe durch eine Additionsreaktion enthält entweder das Ausgangspolymer als Kettenglied oder seitenständig die für die Addition geeignete Dicarbonsäureanhydrid- oder Epoxidgruppe und die die Maleinimidgruppe enthaltende, zu addierende Verbindung die für die Oeffnung des jeweiligen Ringes geeignete Gruppe wie z.B. -OH , -NH₂ und dgl.; oder aber die Verhältnisse sind umgekehrt, d.h. die die Maleinimidgruppe enthaltende, zu addierende Verbindung enthält die Dicarbonsäureanhydrid- oder

Epoxidgruppe und das Ausgangspolymer die für die Oeffnung des Ringes geeignete Gruppe $-OH$, $-NH_2$ usw. Diese Additionsreaktionen erfolgen ebenfalls nach bekannten Verfahren, wie sie in der Literatur umfangreich beschrieben sind.

Als für die Einführung der lichtempfindlichen Maleinimidgruppen der Formel I durch Kondensation oder Addition geeignete Ausgangspolymere sind folgende Produkte aufzuzählen:

Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus diesen Säuren und anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren, Copolymere, aufgebaut aus Maleinsäureanhydrid und äthylenisch ungesättigten Monomeren wie Methylvinyläther, Äthylen, Styrol, Hexen-1, Decen-1, Tetracen-1 und Octadecen-1, Polymere mit Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen, Polymere mit freien Hydroxylgruppen wie Uni- oder Copolymere von Acrylsäure- und Methacrylsäurehydroxyalkylestern, Polyvinylalkohole, native oder regenerierte Cellulose, Cellulosederivate, Hydroxyalkylcellulose, Polyäther auf Basis der Phenoxyharze, Phenol-Formaldehyd-Polykondensate (Novolake), Polymere mit freien Glycidylgruppen wie Copolymere auf Basis von Acryl- und Methacrylsäureglycidylestern, Polyimine und Polymere mit freien Aminogruppen wie z.B. Poly-p-aminostyrol.

Beispiele für Lösungsmittel, welche bei den beschriebenen Kondensations- und Additionsreaktionen verwendet werden

können, sind N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Cyclohexanon, Aethylmethylketon, Isopropylmethylketon, γ -Butyrolacton, Pyridin, Tetrahydrofuran, Dioxan, Tetramethylharnstoff, Hexametapol, Sulfolan. Die modifizierten Polymere lassen sich durch Zugabe einer kleinen Menge eines wenig polaren Lösungsmittels ausfällen. Beispiele wenig polarer Lösungsmittel sind Diäthyläther, Isopropanol, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol. Diese allgemein günstige Methode führt einerseits zu leichtlöslichen Polymerisaten, und anderseits erlaubt sie eine saubere Abtrennung der Polymeren von niedrigmolekularem Anteil des Reaktionsgemisches.

Man kann der Reaktionslösung Katalysatoren zusetzen, die die gewünschte Verknüpfung begünstigen. So ist z.B. für die Bildung von Estern der Zusatz tertiärer Amine, von p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure oder Lewis-Säuren günstig.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polymeren durch Aufbau aus die lichtempfindlichen Maleinimidgruppen der Formel I bereits enthaltenden Monomeren und gegebenenfalls zusätzlichen maleinimidgruppenfreien Comonomeren sind je nach der Art der jeweiligen Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation ganz

2626769

spezifische Reaktionsbedingungen zu beachten. Diese Reaktionsbedingungen, insbesondere Angaben über Mengenverhältnisse, Temperaturen, Katalysatoren, Beschleuniger, Lösungsmittel und dgl. sind in der Literatur ebenfalls ausführlich beschrieben.

Im einzelnen ist dazu genauer noch folgendes auszuführen:

Zu 2.1: (Polymerisation)

Bei bekannten Systemen führt die Uni- oder Copolymerisation von Monomeren, die mehr als eine reaktive C=C-Doppelbindung enthalten, bei der radikalischen Polymerisation zu vernetzten Produkten. Es ist zwar möglich, geeignete Monomere wie z.B. Vinylätherderivate der Zimtsäure kationisch so zu polymerisieren, dass nur die eine C=C-Doppelbindung im Polymeren eingebaut wird, wie dies von Kato und Hasegawa (Polymer Letters 8 [1970]) beschrieben wurde. Eine solche Reaktionsführung ist jedoch sehr aufwendig und daher technologisch nicht wirtschaftlich. Es wurde nun gefunden, dass sich Monomere, die zusätzlich zu der im Maleinsäureimidrest der Formel I vorhandenen noch eine weitere äthylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, welche leichter als die Maleinimidgruppe der Formel I polymerisierter ist, überraschenderweise mittels radikalischer Initiatoren, z.B. mit organischen Peroxyden wie Dilauroylperoxyd,

2626769 .

Didecanoylperoxyd, Dibenzoylperoxyd, Dicumylperoxyd, mit organischen Peroxocarbonaten wie Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-sec.butylperoxydicarbonat, Di-tert.butylperbenzoat, anorganischen Perverbindungen wie Wasserstoffperoxyd, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril, Azo- bis(2,4-dimethylvaleronitril) oder mit Hilfe von Redoxsystemen, wie z.B. $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, in der Weise polymerisieren, dass Polymere mit nicht vernetzter Struktur erhalten werden, welche die lichtaktiven Imidylgruppen als seitenständige Substituenten aufweisen, die erfindungsgemäss nachträglich durch elektromagnetische Wellen vernetzt werden können.

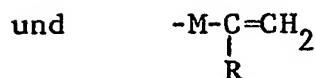
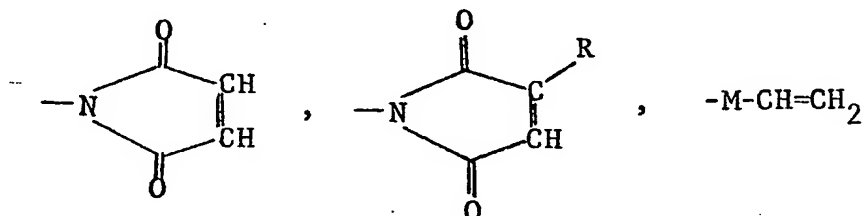
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung der unter A) charakterisierten Homo- und Copolymerisate, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man Monomere, die einerseits einen Maleinimidrest der Formel I und andererseits eine von der in diesem Maleinimidrest vorhandenen Äthylenisch ungesättigten Gruppe verschiedene, ebenfalls Äthylenisch ungesättigte Gruppe, welche leichter als die Maleinimidgruppe der Formel I polymerisierbar ist, enthält, gegebenenfalls zusammen mit anderen Äthylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Verbindungen, mittels radikalischer Initiatoren polymerisiert. Dieses Verfahren wird vorzugsweise

609882/1039

2626769

"in Lösung" durchgeführt. Grundsätzlich ist aber auch eine Polymerisation in Substanz oder in heterogener Phase, wie die Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation unter Verwendung der beschriebenen Initiatoren möglich. Die Durchführung dieses Polymerisationsverfahrens erfolgt ebenfalls nach herkömmlichen Methoden.

Als Monomere, die einerseits einen Maleinimidrest der Formel I und andererseits eine von der in diesem Maleinimidrest vorhandenen Äthylenisch ungesättigten Gruppe verschiedene, ebenfalls Äthylenisch ungesättigte Gruppe enthalten, setzt man erfindungsgemäss vorzugsweise solche Verbindungen ein, welche als die zuletzt genannte Gruppe eine solche aus der Reihe



enthalten, wobei

R eine Alkylgruppe mit höchstens 4 C-Atomen und M Sauerstoff oder einen der Reste $\text{---O}\cdot\text{CO--}$, $\text{---NH}\cdot\text{CO--}$ oder $\text{---CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO--}$

2626769

bedeuten.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren zu verwendeten Maleinsäureimid-Monomeren können sowohl uni- als auch copolymerisiert werden. Geeignete Comonomere sind z.B. α -Olefinen wie Aethylen, Propylen, Isobutylen, Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Styrol, Methylstyrol, Vinylketone, Vinyläther, Vinylimidazole, Vinylcarbazole, Vinylsulfonsäuren, Allylverbindungen, Acryl- und Methacrylverbindungen wie Acrylsäure und deren Ester oder Methacrylsäure und deren Ester, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylamid, Methacrylnitril, Dicarbonsäuren und deren Ester wie Fumarsäure oder Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinimide, sowie gegebenenfalls Diene wie Butadien, Chlorbutadien, Isopren oder Chloropren.

Wird in Lösungen polymerisiert, so kommen als Lösungsmittel, je nach der Art der verwendeten Monomeren u.a. die folgenden in Frage:

Wasser, Toluol, Benzol, Tetrahydrofuran, Aethylacetat, Aethylglycol und Derivate davon, Dioxan, Aceton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Halogenkohlenwasserstoffe oder Gemische solcher Lösungsmittel. Als Initiatoren werden je nach Wahl des Lösungsmittels und der Reaktions-

2626769

temperatur die genannten radikalischen Initiatoren oder Redoxsysteme in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,1 - 2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Monomerkonzentration, verwendet.

Die Reaktionstemperatur beträgt, je nach Wahl des Lösungsmittels und des Initiators, zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 20 und 120°C. Nach beendeter Reaktion kann das Polymere entweder durch Wegdestillation des Lösungsmittels oder durch Ausfällen in einem Lösungsmittel, worin das Polymere nicht löslich ist, isoliert werden. Das mittlere Molekulargewicht derart hergestellter Polymerer beträgt je nach Konzentration des Initiators und der Reaktionstemperatur 1 000 bis 2 000 000, vorzugsweise wird ein Molekulargewicht von 10 000 bis 500 000 gewählt. Das Molekulargewicht kann gegebenenfalls durch Zugabe von Reglern wie Mercaptanen, beispielsweise Dodecylmercaptan oder Allylderivaten, beispielsweise Allylalkohol, beeinflusst werden.

Zu 2.3. (Polykondensation)

Zur Herstellung erfindungsgemässer Produkte durch Polykondensation können z.B. einen Maleinsäureimidrest der Formel I enthaltende Verbindungen verwendet werden, die zusammen mit entsprechenden, den Maleinimidrest nicht enthaltenden Verbindungen zur Bildung von Polykondensaten

2626769

befähigt sind. Bevorzugt ist die Polykondensation von Verbindungen, die mindestens zwei Carbonsäuregruppen enthalten, oder von reaktionsfähigen Derivaten solcher Di- und Polycarbonsäuren, mit Verbindungen, die mindestens zwei mit den gegebenenfalls funktionell abgewandelten Carbonsäuregruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisen, insbesondere Dihydroxy- (einschliesslich Diepoxy-) und Diaminoverbindungen, Hydroxyaminoverbindungen, ferner Monoepoxyde und Carbonsäureanhydride. Mindestens eine der Kondensationskomponenten enthält eine Maleinsäureimidgruppe der Formel I. Im allgemeinen ist es zweckmässig, wenn zusätzlich zu der Komponente mit dem Maleinimidrest noch eine entsprechende Komponente ohne diesen einkondensiert wird. Besonders bevorzugt ist die Anwesenheit des Maleinsäureimidrestes in der Carbonsäurekomponente.

Als Beispiele derartiger polykondensierter und den Rest der Formel I enthaltenden Verbindungen seien erwähnt:

5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure

(erhältlich aus Aminotrimellitsäure und Dimethylmaleinsäureanhydrid),

5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,2,dicarbonsäureanhydrid-4-carbonsäurechlorid (Umwandlung der Tricarbonsäure in das 1,2-Dicarbonsäureanhydrid, Umsetzung des letzteren mit Thionylchlorid),

2626769

5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,2-carbonsäureanhydrid-
4-carbonsäureäthylester (aus dem Säurechlorid),
5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,3-dicarbonssäuredichlorid,
N-Glycidyl-dimethylmaleinimid.

Für die Polykondensationen setzt man vorzugsweise
Säurechlorid, Ester, Anhydrid-Chloride oder Dianhydride
ein, im Falle von Diepoxyverbindungen auch Dicarbon-
säuren und im Falle von Monoepoxyden Carbonsäurean-
hydride.

Die Polykondensation kann im übrigen in an sich bekannter
Weise durchgeführt werden, z.B. in einem Lösungsmittel
bei Temperaturen von -20°C bis +30°C. Als Lösungsmittel
können z.B. benützt werden:

- aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol
und Xylol;
- gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasser-
stoffe, wie Pentan, n-Hexan, Methylenchlorid, Chloro-
form und Dichlormethan;
- aliphatische und cycloaliphatische Ketone, wie Aceton,
Methyläthylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon;
- cyclische Aether, wie Tetrahydrofuran, Tetrahydro-
pyran und Dioxan;
- cyclische Amide, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Acetyl-
2-pyrrolidon, N-Methyl-ε-caprolactam;

2626769

- N,N-Dialkylamide von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1-3 Kohlenstoffatomen im Säureteil, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diäthylacetamid, N,N-Dimethyl-methoxyacetamid;

Alkylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ameisen- oder Essigsäuremethyl-, -äthyl- und -n-butylester;

- Hexamethylphosphorsäuretriamid (Hexametapol);
- N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff,
- Tetrahydrothiophendioxyd (Sulfolan),
- Dialkylsulfoxyde, wie Dimethyl- und Diäthylsulfoxyd.

Die Polykondensationen können auch in der Schmelze in Gegenwart üblicher Polykondensationskatalysatoren bei Temperaturen von etwa 150 bis 280° C ausgeführt werden.

Als Katalysatoren kommen z.B. Antimonverbindungen wie Antimontriacetat oder -trioxyd, Zinkacetat, Calciumacetat, Germaniumverbindungen oder auch Alkalisalze organischer Carbonsäuren in Betracht.

Die erfindungsgemässen Polymeren eignen sich für verschiedene Verwendungen, insbesondere aber zur Vernetzung unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen.

2626769

Die Vernetzung führt zu unlöslichen Produkten und ermöglicht es, durch bildmässige Belichtung und nachfolgende Entwicklung, d.h. Herauslösen des unbelichteten und daher nicht vernetzten Polymeranteils, Reliefbilder zu erzeugen.

Wichtig ist es bei dieser Anwendung, dass sich die Lichtempfindlichkeit der Polymeren durch Sensibilisierung ganz erheblich erhöhen lässt, was einen besonders grossen Fortschritt gegenüber Polymeren des Standes der Technik darstellt.

Als Sensibilisatoren sind insbesondere Triplettsensibilisatoren geeignet, bei deren Anwendung die Vernetzung durch Triplettenenergietransfer des angeregten Sensibilisators auf den nicht angeregten Maleinsäureimidrest der Formel I bewirkt wird; vergleiche dazu N.J. Turro, "Mol. Photochemistry", W.A. Benjamin Inc. [1965], Seite 107. Die beiden Bedingungen für eine wirksame Sensibilisierung sind die folgenden:

1. Der Triplettsensibilisator muss ein Absorptionsmaximum aufweisen, das eine praktisch ausreichende Lichtabsorption im Bereich von mehr als 300 nm erlaubt.
2. Der Triplettenenergietransfer muss exotherm sein.

609882/1039

2626769

Es wurde gefunden, dass die den Maleinimidrest der Formel I enthaltenden Polymeren einen T_1 -Zustand aufweisen, der zwischen 50 und 53 Kilogrammkalorien je Mol liegt, deshalb sind von vornherein alle Triplettsensibilisatoren zur Sensibilisierung geeignet, die im erwähnten Bereich einen exothermen Energietransfer erlauben, d.h. deren T_1 -Zustand mindestens 50 Kcal/Mol beträgt. Es kommen beispielsweise folgende Sensibilisatoren in Betracht. (Die Zahlen geben die betreffenden Triplettenenergien in Kcal/Mol wieder.)

2626769

Benzol	85	4-Cyanobenzophenon	66
Phenol	82	Diphenyl	65
Benzoessäure	78	Thioxanthon (auch halogensubstituiert)	65
Benzonitril	77	Phenylglyoxal	63
Anilin	77	Anthrachinon	62
Xanthon	74	Chinolin	62
Acetophenon	74	Phenanthren	62
Diisopropylketon	74	Flavon	62
Diphenylsulfid	74	Michlers Keton	61
Diphenylamin	72	Naphthalin	61
Benzaldehyd	72	4-Acetyldiphenyl	61
Diphenylselen	72	Nitrobenzol	60
Carbazol	70	2-Acetonaphthen	59
Triphenylamin	70	Acridingelb	58
Hexachlorbenzol	70	1-Naphthylphenylketon	57
4,4-Diphenylcyclo- hexadienon	69	Chrysen	57
1,2-Dibenzoylbenzol	69	1-Acetonaphthol	56
Thiophen	69	1-Naphthaldehyd	56
Benzophenon	69	Diacetyl	55
1,4-Diacetyl- benzol	68	Coronen	55
Fluoren	68	Benzil	54
Triphenylen	67	Fluorenon	53
		Fluorescein(Säure)	51
		p-Nitrostilben	50

609882/1039

2626769

Weiter sind zu erwähnen

Anthron	72	5-Nitroacenaphthen	56,6
Benzanthron	72	4-Nitroanilin	55
2-Nitrofluoren	59	Naphthothiazolin	54
Chionoxalin und Substitutionspro- dukte	55 bis 59	1-Acetylamino- 4-nitronaphthalin	52,5
4-Nitrodiphenyl	58		

Durch die Einführung von Elementen mit hohem Atomgewicht, z.B. Jod oder Brom, kann die Triplettausbeute und damit die Empfindlichkeit erhöht werden.

Die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemässen Polymeren liegen z.B. bei dem Gebiet der Photofabrikation, der Druckplattenherstellung und der Nichtsilberphotographie. Bei der Nichtsilberphotographie kann nach dem Belichten und Entwickeln das kaum bis schlecht sichtbare Polymerbild durch Anfärben mit öllöslichen Farbstoffen oder, wenn das Polymer saure Gruppen wie Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, durch Anfärben mit kationischen Farbstoffen gut sichtbar gemacht werden. Auch im vorliegenden Fall lassen sich die lichtaktiven Schichten durch die üblichen Techniken wie Sprüh-, Schleuder-, Kaskadenguss- und Vorhanggussbeschichtung auf geeignete Trägermaterialien aufbringen.

2626769

Beispiele

Nachfolgend werden einige Herstellungsvorschriften für die gemäss den Beispielen zu verwendenden, die Maleinimidgruppen der Formel I enthaltenden Verbindungen (sowohl zu Polymeren verarbeitbare Monomere als auch Substanzen für die Modifizierung von bereits vorliegenden Polymeren) beschrieben.

a) N-(4-Hydroxycyclohexyl)-dimethylmaleinimid

126 g Dimethylmaleinsäureanhydrid (1 Mol) werden mit 115 g 4-Aminocyclohexanol (1 Mol) in einem Ölbad unter Rühren während 30 Minuten auf 120 bis 125° C (Innentemperatur) erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20° C wird das Reaktionsprodukt in 500 ml Methylenchlorid gelöst und einmal unter Eiskühlung mit 100 ml 1n-NaOH extrahiert. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdampft, und der Rückstand wird aus einem 1:1 Volumengemisch aus Essigsäureäthylester und Petroläther umkristallisiert. Man erhält 155 g (70 % d.Th.) N-(4-Hydroxycyclohexyl)-dimethylmaleinimid; SmP. 109 bis 111° C.

2626769

b) 4-Dimethylmaleinimidylbenzol-1-carbonsäure

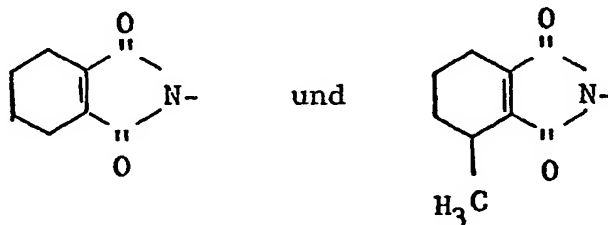
Nach Vorschrift a, mit p-Aminobenzoesäure anstatt Aminocyclohexanol.

c) 4-Dimethylmaleinimidylbenzol-1-carbonsäurechlorid

Wird aus der gemäss b erhältlichen Carbonsäure in üblicher Weise mit Thionylchlorid hergestellt.

d) α -Dimethylmaleinimidyl- hydroxyalkane

sind z.T. bekannt (Hydroxyäthyl-, 3-Hydroxypropylverbindung) und können im Ubrigen wie die bekannten hergestellt werden; so z.B. die 6-Hydroxyhexyl-, die 2-Methyl-2-hydroxyäthylverbindung und Maleinimidylalkanole mit ankondensiertem Ring wie



2626769

e) 6-Dimethylmaleinimidyl-capronsäure

145 g Dimethylmaleinsäureanhydrid (1,15 Mol) und 150 g ϵ -Amino-capronsäure (1,15 Mol) werden in 700 ml wasserfreier Essigsäure gelöst und während 8 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wird die Essigsäure an einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml Diäthyläther gelöst, einmal unter Eiskühlung mit 100 ml

1n-NaOH und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Diäthyläthers wird der Rückstand aus 150 ml Isopropyläther auskristallisiert. Man erhält 209 g (76 % d.Th.) 6-Dimethylmaleinimidyl-capronsäure; Smp. 43 bis 45° C.

f) 6-Dimethylmaleinimidyl-capronsäurechlorid

Aus der nach e erhältlichen Carbonsäure mit Thionylchlorid

g) Dimethylmaleinimidyl-essigsäure

Nach Vorschrift a, mit Glykokoll anstatt Aminocapronsäure.

609882/1039

2626769

h) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,3-dicarbonsäure

In einem 1 Liter Dreihalskolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Rührer versehen ist, werden 76,5 g (0,34 Mol) 5-Amino-isophthalsäure-dinatriumsalz in 200 ml Wasser bei 40 bis 50° C gelöst. Zu dieser Lösung werden 44,2 g (0,35 Mol) Dimethylmaleinsäureanhydrid, gelöst in 300 ml Dimethylacetamid, unter Umrühren zugegeben. Anschliessend wird die leicht gelbliche Lösung während 30 Minuten bei 100° C unter stetigem Rühren gekocht. Dann wird die Lösung bei einer Temperatur von 95 bis 100° C mit 10-%iger Salzsäure angesäuert (Kongoblau). Der entstandene Niederschlag wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert. Das Rohprodukt wird bei 90° C am Vakuum getrocknet. Man erhält 68,5 g (70 % d.Th.) 5-Dimethylmaleinimidylisophthalsäure; Smp. über 250° C.

i) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,3-dicarbonsäuredichlorid

In einem 1 Liter-Einhalskolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, werden 50,9 g (0,176 Mol) N-(Dimethylmaleinimidyl)-isophthalsäure (siehe h)

zusammen mit 500 ml Thionylchlorid solange am Rückfluss gekocht, bis eine klare Lösung vorliegt. Zur Katalyse der Reaktion werden 5 Tropfen Pyridin zugegeben. Anschliessend wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft, wobei ein orange-roter Rückstand erhalten wird.

Der orange-rote Rückstand wird dann in einem Heissextraktor mit wasserfreiem Cyclohexan extrahiert, wobei das Säurechlorid anfällt. Nach dem Abkühlen auf 20°C

wird das ausgefallene Säurechlorid durch Filtration abgetrennt und aus Cyclohexan (20 g Säurechlorid/500 ml Cyclohexan) umkristallisiert.

Ausbeute : 39,3 g (80,2% d.Th.); Smp. 115,5 bis 116,5° C.

j) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,2,4-tricarbonsäure

102,05 g (0,4 Mol) 5-Nitrotrimellitsäure werden in 260 ml Wasser suspendiert und mit 48 g (1,2 Mol) Natriumhydroxyd gelöst in 240 ml Wasser, versetzt. Die entstandene Lösung wird in Gegenwart von 10 g eines Palladium-Kohle-Katalysators, enthaltend 5 Gew.-% Pd, bei 42° C hydriert. Die Reaktionslösung wird filtriert, auf ein Volumen von 150 ml eingeeengt, zuerst mit 75 ml Toluol, dann mit 50,44 g (0,4 Mol) Dimethylmaleinsäureanhydrid versetzt und während 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Das Reaktions-

2626769

gemisch wird zur Trockne eingedampft, in 500 ml Wasser heiss gelöst und mit 438 ml 10%iger Salzsäure angesäuert, auf 0 bis 5° C abgekühlt und mit 14 ml 32%-iger Salzsäure versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird filtriert, mit 50 ml Eiswasser nachgewaschen und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute an 5-Dimethylmaleinimidyltrimellitsäure beträgt 111,1 g (83 % d.Th.).

k) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,4-dicarbonsäureanhydrid-
4-carbonsäure

76,64 g (0,23 Mol) der gemäss vorangehender Vorschrift j hergestellten Dimethylmaleinimidyltrimellitsäure werden mit 140 ml Essigsäureanhydrid versetzt und bis zum Kochen erhitzt. In kurzer Zeit löst sich die Säure vollständig. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft, mit 180 ml Benzol gekocht, abgesaugt und bei 80° C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 51,8 g (71 %) 5-Dimethylmaleinimidyltrimellitsäureanhydrid; Smp. 181 bis 185° C.

l) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,4-dicarbonsäureanhydrid-
-4-carbonsäurechlorid

50,43 g (0,16 Mol) des gemäss Vorschrift k hergestellten

609882/1039

2626769

5-Dimethylmaleinimidyl-trimellitsäureanhydrids werden in 320 ml Benzol suspendiert, mit 17,5 ml (0,24 Mol) Thionylchlorid und 0,5 ml N,N-Dimethylformamid versetzt und unter Rühren auf 90° C erhitzt. Die nach 15 Minuten Kochen entstandene trübe Lösung wird filtriert und abgekühlt. Das über Natriumacetat auskristallisierte 5-Dimethylmaleinimidyl-trimellitsäureanhydridchlorid wird bei 80° C/0,5 Torr getrocknet. Ausbeute : 29,6 g (55%); Smp. 184 bis 185° C.

m) 5-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,4-dicarbonsäureanhydrid-
-4-carbonsäure-n-dodecylester -

23,35 g (0,07 Mol) des gemäss Vorschrift 1 hergestellten 5-Dimethylmaleinimidyl-trimellitsäureanhydrid-chlorids werden in 70 ml Dioxan gelöst, unter Rühren mit 13,04 g (0,07 Mol) Laurylalkohol, gelöst in 25 ml Dioxan, versetzt und über Nacht stehen gelassen. Anschliessend wird die Lösung eingedampft.

Der Rückstand wird mit 35 ml Diäthyläther versetzt. Die entstandene feine kristalline Suspension wird nach dreistündigem Rühren mit 35 ml Cyclohexan versetzt, abgesaugt und bei 50° C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 24 g (71 % d.Th.) 5-Dimethylmaleinimidyl-trimellitsäureanhydridlaurylester; Smp. 93° C.

2626769

n) 3-Dimethylmaleinimidylbenzol-1,2-dicarbonensäureanhydrid

100 g (0,44 Mol) 3-Aminophthalsäure-dinatriumsalz werden in einem Gemisch von 90 ml Wasser und 45 ml Toluol unter leichtem Erwärmen gelöst. Dann werden 55,9 g (0,44 Mol) Dimethylmaleinsäureanhydrid zu dieser Lösung beigegeben. Anschliessend wird das Gemisch auf Rückflusstemperatur erhitzt und während 10 Minuten unter Umrühren am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 10%-iger Salzsäure auf kongoblau angesäuert. Es entsteht dabei ein gelber Niederschlag, welcher durch Filtration abgetrennt und im Vakuum bei 100° C getrocknet wird.

Ausbeute (Rohprodukt) : 102,4 g (80 % d.Th.)

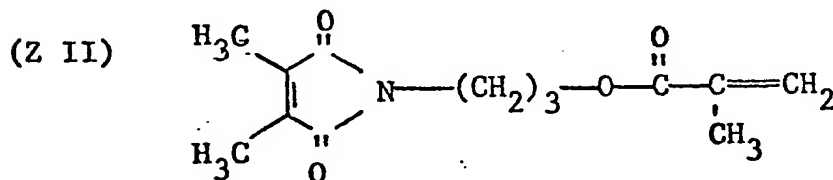
Smp : 203°C (UK aus Wasser)

102,4 (0,35 Mol) 3-(N-Dimethylmaleinimidyl)-phthalsäure werden mit 300 ml Essigsäureanhydrid vermischt, und diese Mischung wird am Rückfluss auf 130° C erhitzt. Anschliessend wird unter Umrühren während 10 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach erfolgter Abkühlung wird zur Trockene eingedampft, dann zum Rückstand 100 ml Benzol zugefügt und wiederum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird anschliessend aus 200 ml Toluol umkristallisiert.

44

2626769

o) N-[6-Methyl-4-oxa-5-oxo-hepten(6)-yl]-dimethylmaleinimid



183.0 g (1,0 Mol) 3-Hydroxypropyl-Dimethylmaleinimid und 111,3 g (1,1 Mol) Triäthylamin (über NaOH getrocknet) werden in 400 ml Diäthyläther (über Na getrocknet) gelöst und auf 0° C abgekühlt.

Zu dieser Lösung werden 104,5 g (1,0 Mol) Methacrylsäure zutropfen gelassen, dass die Temperatur 10° C nicht übersteigt.

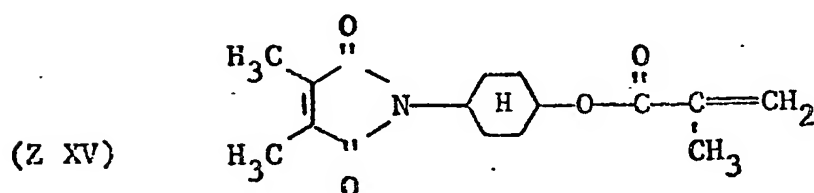
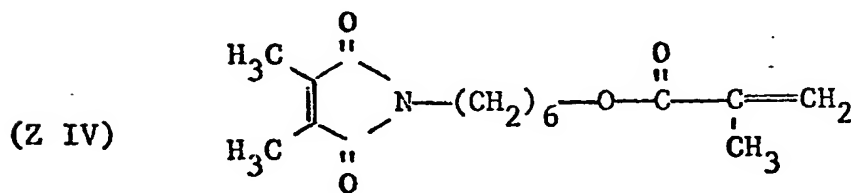
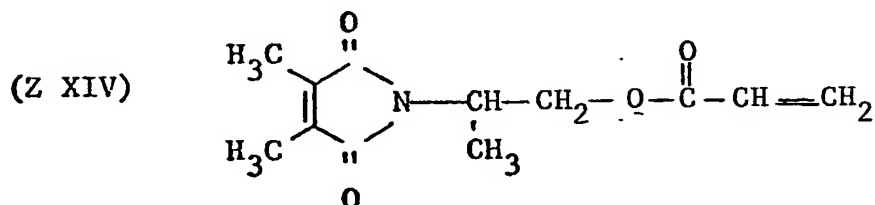
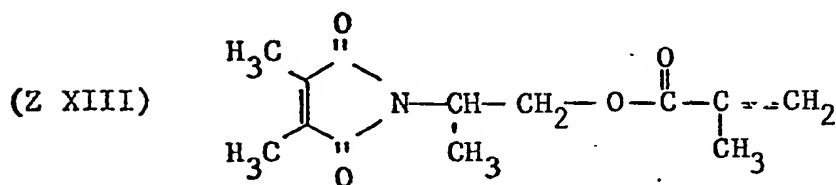
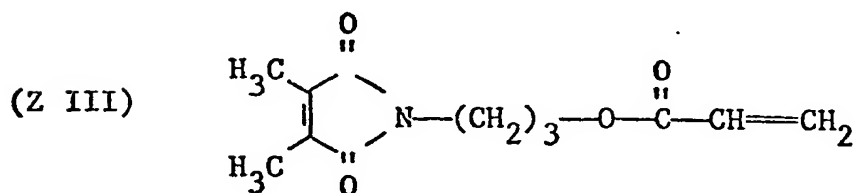
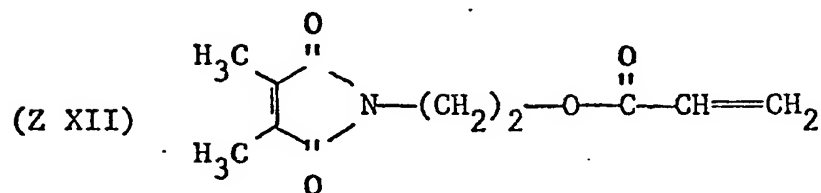
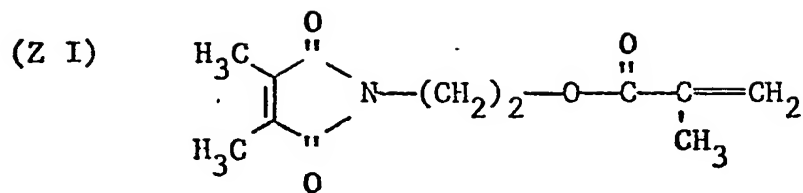
Nach beendeter Reaktion wird so lange gerührt, bis sich die Reaktionsmenge auf Raumtemperatur erwärmt hat.

Das bei der Reaktion ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid wird nun durch Filtration von der Ubrigen Reaktionslösung getrennt. Der Aetherextrakt wird mit leicht angesäuertem Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und anschliessend unter Vakuum ohne zu Heizen eingeeengt. Man erhält etwa 224 g (89,3 % d.Th.).

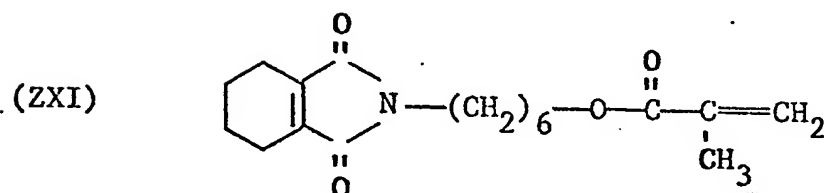
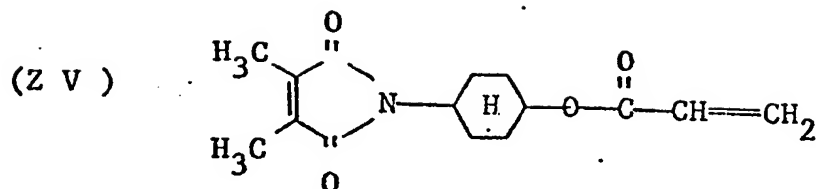
Analoge Herstellungsvorschriften gelten für die Verbindungen der folgenden Formeln:

U 2

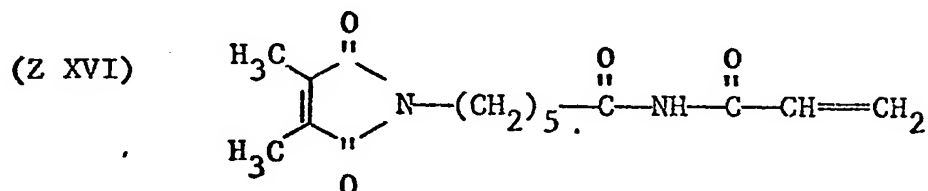
2626769



2626769



p) Acrylamidderivat

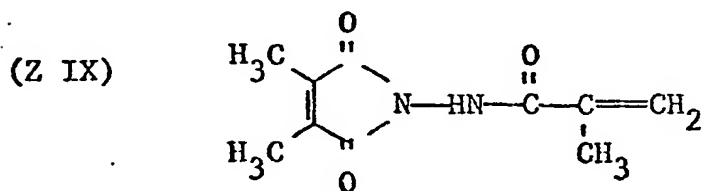


71,0 g (1,0 Mol) Acrylamid und 101,25 g Triäthylamin werden in 200 ml absolutem Aceton gelöst vorgelegt. Dazu werden unter Eis-Wasser-Kühlung 257,5 g (1,0 Mol) 6-Dimethylmaleinimidyl-capronsäurechlorid (vgl. Vorschrift f) in 400 ml absolutem Aceton gelöst, so zutropfen gelassen, dass die Temperatur 40° C nicht übersteigt. Nach erfolgter Reaktion wird eine Stunde lang weitergerührt.

2626769

Anschliessend trennt man das entstandene Triäthylaminhydrochlorid durch Filtration von der übrigen Reaktionslösung. Das Acetonextrakt wird unter Vakuum ohne zu heizen eingeengt. Zur weiteren Aufarbeitung wird der Rückstand in 1000 ml Diäthyläther aufgenommen und mit 4 mal 1000 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natrium-Sulfat wird die Ätherphase unter Vakuum ohne zu heizen eingeengt. Man erhält 208,0 g (71,2 % d.Th.)

q) N-[1-Aza-3-methyl-2-oxo-buten(3)-yl]-dimethylmaleinimid



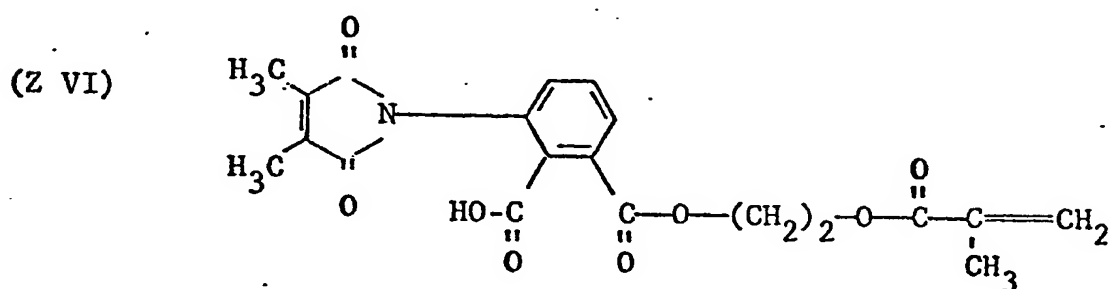
140,0 g (1,0 Mol) N-Amino-Dimethylmaleinimid und 111,3 g (1,1 Mol) Triäthylamin (über NaOH getrocknet) werden in 2500 ml Dichlormethan gelöst und auf 0° C abgekühlt.

Zu dieser Lösung werden 104,5 g (1,0 Mol) Methacrylsäurechlorid so zutropfen gelassen, dass die Temperatur 10° C nicht übersteigt. Nach erfolgter Reaktion wird auf 40° C aufgeheizt und anschliessend eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt.

2626769

Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser neutral gewaschen. Der Dichlormethanextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschliessend unter Vakuum ohne zu heizen zur Trockne eingeengt. Man erhält etwa 187 g (90 % d.Th.)

r) Phthalsäurederivat

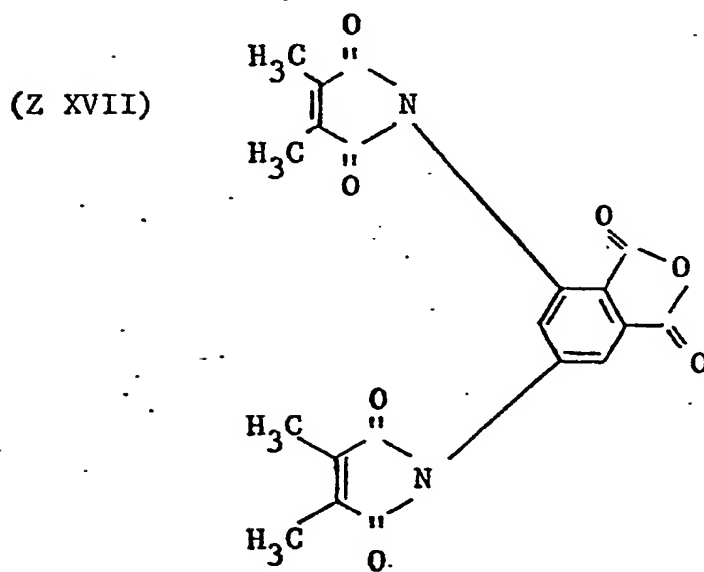
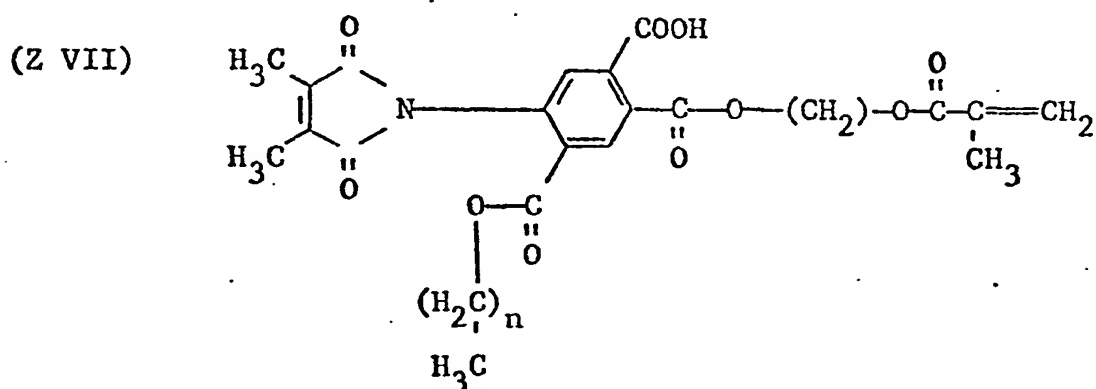


27,1 g (0,1 Mol) 3-Dimethylmaleinimidyl-phthalsäureanhydrid und 13 g (0,1 Mol) frisch destilliertes 2-Hydroxyäthylmethacrylat werden in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,5 ml Triäthylamin und 0,05 g Hydrochinon gegeben. Das Gemisch wird nun während 24 Stunden bei 50° C und unter trockenem Stickstoff gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers abgedampft. Das zurückbleibende Öl wird in 500 ml Aether aufgenommen und die Aetherlösung zuerst mit 100 ml 0,5 n Natronlauge und dann zwei mal mit je 200 ml Wasser ge-

2626769

waschen. Anschliessend wird die Aetherlösung eingedampft, wobei etwa 39 g (98 % d.Th.) eines leicht gelblichen, hochviskosen Oels erhalten werden.

Analoge Herstellungsvorschriften gelten für die Verbindungen der folgenden Formeln :

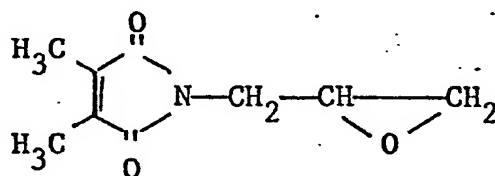


2626769

s) N-Glycidyl-dimethylmaleinimid

Man suspendiert 28 g (0,224 Mol) Dimethylmaleinimid in 600 ml Toluol, erhitzt auf Siedetemperatur und destilliert etwa vorhandenes Wasser azeotropisch ab. Langsam gibt man 12,5 g (0,224 Mol) Kaliumhydroxydpulver zu, hält 2 Stunden lang bei Siedetemperatur, wobei ungefähr die theoretische Menge Wasser (4,5 ml) aufgefangen wird. Nach dem Abkühlen filtriert man und wäscht das Kaliumdimethylmaleinimid mit Aceton und trocknet es.

30 g (0,184 Mol) Kaliumdimethylmaleinimid werden in 175 g (1,89 Mol) Epichlorhydrin suspendiert. Nach Zugabe von 0,05 g Tetramethylammoniumchlorid wird das Gemisch unter Rühren erhitzt und während 18 Stunden unter Rückfluss gekocht, dann abfiltriert. Nach Entfernung des nicht umgesetzten Chlorhydrins durch Destillation unter Wasserstrahlvakuum bleiben etwa 30 g einer viskosen hellbraunen Flüssigkeit mit einem Epoxydgehalt von 4,9 Äq/kg (berechnet 5,5 Äq/kg) zurück. Das NMR-Spektrum des Produktes entspricht dem N-Glycidyl-dimethylmaleinimid der Formel



2626769

A) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere, welche durch Homo- oder Copolymerisation von reaktive C=C-Doppelbindungen enthaltenden Monomeren entstehen oder bei deren Herstellung von derartigen Homo- bzw. Copolymeren ausgegangen wird.

Beispiel 1

100 g Copolymerisat aus Methylvinyläther und Maleinsäureanhydrid (GANTREZ 119) (Anhydridgehalt 0,64 Mol, $\eta = 5,76$ cP und 121 g N-(3-hydroxypropyl)-dimethylmaleinimid (0,66 Mol) werden in 400 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Anschliessend wird 1 ml konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 72 Stunden bei 80°C gehalten. Anschliessend giesst man die homogene, farblose Lösung auf 1 Liter Aether oder Hexan. Der gummiartige Niederschlag wird abgetrennt, mehrfach mit Aether gewaschen und anschliessend bei 40°C unter Vakuum getrocknet. Danach lässt sich die Masse zu einem weissen Pulver verreiben.

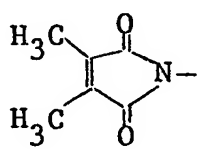
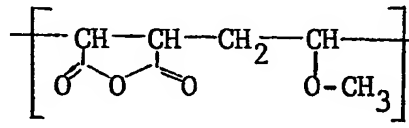
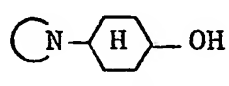
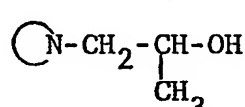
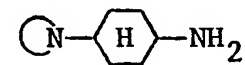
Ausbeute: 185 g Polymeres (72 %)

Die Veresterung lässt sich durch Probeentnahme und deren IR-spektroskopische Untersuchung leicht verfolgen. (Verschwinden der Anhydridbanden bei Wellenzahlen von 1780 und 1850 cm^{-1} und Erscheinen der Ester-Carbonsäurebande bei 1710 cm^{-1}).

Tabelle I enthält ausser Beispiel 1 weitere Beispiele 2 bis 27, in denen modifizierte Polymere charakterisiert werden. Dieselben werden wie im Beispiel 1 beschrieben, durch Umsetzung der Polymere der Spalte 2 mit den Maleinsäureimidverbindungen der Spalte 3 erhalten. Spalte 4 gibt die Viskosität η in Centipoise einer 2%igen Lösung in Cyclohexanon an, gemessen bei 20°C im Ostwald-Viscosimeter.

2626769

Tabelle I

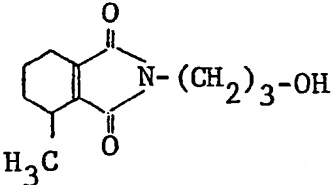
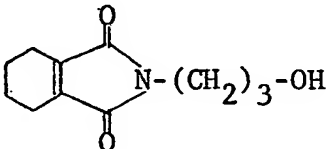
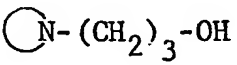
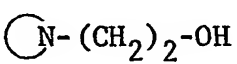
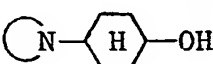
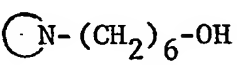
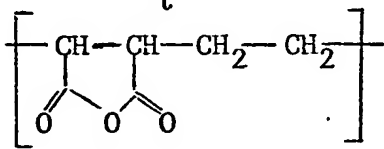
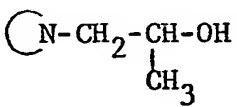
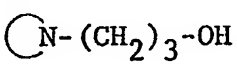
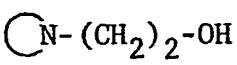
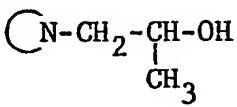
Bei- spiel Nr.	Polymeres Ausgangs- material	Maleinimidver- bindung η
		$\text{C}_\text{N-}$ bedeutet 
1*) 2	 wie Beispiel 1	$\text{C}_\text{N-(CH}_2)_3\text{-OH}$ 12 "
3	wie Beispiel 1	$\text{C}_\text{N-(CH}_2)_6\text{-OH}$ 7
4 5*)	wie Beispiel 1 wie Beispiel 1	$\text{C}_\text{N-(CH}_2)_2\text{-OH}$ 12 "
6 7*)	wie Beispiel 1 wie Beispiel 1	 12 " 6
8	wie Beispiel 1	 10
9	wie Beispiel 1	 14
10	wie Beispiel 1	$\text{C}_\text{N-NH}_2$ 16

55

609882/1039

2626769

Tabelle I (Fortsetzung)

11	wie Beispiel 1		12
12	wie Beispiel 1		12
13	GANTREZ 139, $\eta = 14$		32
14	wie Beispiel 13		30
15	wie Beispiel 13		31
16	wie Beispiel 13		32
17	EMA 11, $\eta = 5$ 		7
18	wie Beispiel 17		7
19	wie Beispiel 17		7
20	EMA 21		18

2-6

609882/1039

2626769

Tabelle I (Fortsetzung)

21	wie Beispiel 20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	20
22	wie Beispiel 20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	18
23	SMA (Arco Chemicals) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	30
24	PA 6 (Gulf) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	15
25	wie Beispiel 24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	16
26	PA 10 (Gulf) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array} \right]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	20
27	PA 14 (Gulf) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array} \right]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	20
28	PA 18 (Gulf) $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{H}_{33} \end{array} \right]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	28

2626769

- *) Bei den Umsetzungsprodukten der Beispiele 2, 3, 4, 6 und 8 bis 28 beträgt die Halbesterbildung, bezogen auf die Anhydridgruppen, 60 bis 80 %, bei den Produkten der Beispiele 1, 5 und 7 ungefähr 20 bis 30 %.

Die Produkte der Beispiele 11 und 12 wurden nach den folgenden Methoden hergestellt.

Beispiel 11

7,8 g GANTREZ 119 und 11,5 g N-3-hydroxypropyl-3-methyl-cyclohex-1-en-1,2-dicarbonsäureimid werden in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren, 7 Stunden bei 80° C gehalten. Nach dem Erkalten giesst man die klare Lösung unter starkem Rühren auf 50 cc Hexan. Das durch Filtration gewonnene Produkt wird getrocknet und anschliessend pulverisiert.

Ausbeute : 13 g (67 %)

Beispiel 12

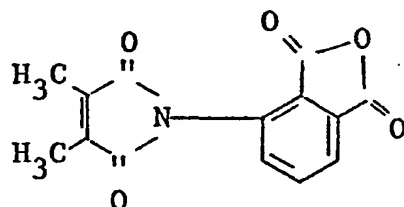
Gleiche Bedingungen wie für Nr. 11,

Mengen: 14.g GANTREZ 119, 19,5 g N-3-hydroxypropyl-cyclohex-1-en-1,2-dicarbonsäureimid in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Ausgefällt mit 200 ml Hexan.

Ausbeute : 21,4 g (64 %)

Beispiel 29

1 g Polyvinylalkohol (MOVIOL 4-98) wird bei 140 bis 150° C in 10 ml trockenem Dimethylformamid gelöst (0,0227 Mol HO-Gruppen). Dann werden 6,15 g o-Dimethylmaleinimidylphthalsäureanhydrid der Formel



in 5 ml Dimethylformamid und 0,1 ml trockenem Pyridin gelöst, zugegeben. Nach 24 Stunden Behandlung bei 140 bis 150° C wird abgekühlt, und es werden 50 ml Aether zugegeben und der entstandene weisse, gummiartige Niederschlag abgetrennt, mit Aether nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 7 g (100 %) Umsetzungsprodukt.

Trockenes N-Methylpyrrolidon ist für diese Reaktion ebenfalls ein sehr günstiges Lösungsmittel. Durch die Menge des zugefügten Anhydrids lässt sich der Veresterungsgrad leicht einstellen, so dass z.B. eine 100 %ige oder aber eine nur 20 %ige Veresterung stattfindet.

5-7

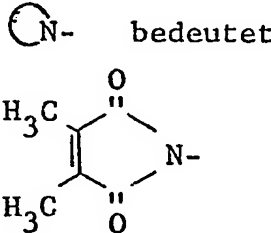
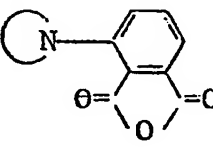
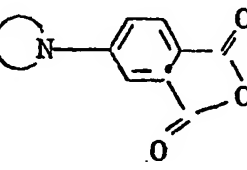
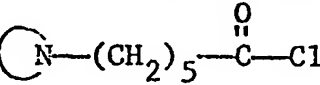
609882/1039

2626769

Beispiel 34

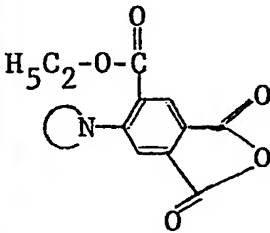
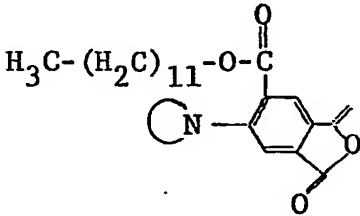
0,6 g Polyvinylalkohol werden in 20 ml trockenem Dimethylformamid bei 140° C gelöst. Anschliessend werden 20 mg 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und 1 g trockenes Triäthylamin zugegeben. Zu dieser homogenen Lösung werden 1,5 g 6-Dimethylmaleinimidyl-capronsäurechlorid in 5 ml trockenem Dimethylformamid langsam zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden lang bei 80°C gehalten. Nach dem Abkühlen filtriert man vom entstandenen Triäthylammoniumchlorid ab und fällt das Polymere mit Aether aus. Nach dem Trocknen verbleibt 1 g weisse Substanz. Als Reaktionsmedium kann man auch trockenes N-Methylpyrrolidon verwenden.

TABELLE II

Beispiel Nr.	Polymeres Ausgangsmaterial	Maleinimidverbindung 
29	Polyvinylalkohol MOVOL 4-98 (Hoechst)	
30*)	wie Beispiel 29	"
31	Polyvinylalkohol MOVOL 20-98	wie Beispiele 29 und 30
32	Polyvinylalkohol MOVOL 4-88	wie Beispiele 29 und 30
33	wie Beispiele 29 und 30	
34	wie Beispiel 32	

2626769

Tabelle II (Fortsetzung)

35	wie Beispiele 29 und 30	 <p>The structure shows a phthalimide core. At the 4-position of the benzene ring, there is an ethyl ester group: $\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-C(=O)-}$. The nitrogen of the imide is represented by a circle with an 'N' inside.</p>
36	wie Beispiele 29 und 30	 <p>The structure shows a phthalimide core. At the 4-position of the benzene ring, there is a long alkyl ester group: $\text{H}_3\text{C-(H}_2\text{C)}_{11}\text{-O-C(=O)-}$. The nitrogen of the imide is represented by a circle with an 'N' inside.</p>

Bei den Umsetzungsprodukten der Beispiele 20 und 31 bis 36 beträgt die Halbesterbildung, bezogen auf die Hydroxylgruppen, 100 %; bei Beispiel 30 jedoch etwa 20 %.

1.2

2626769

Beispiel 37

40 g (0,16 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z I (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 0,1 g α,β' -Azobis-isobutyronitril (Azoisobutyronitril) in 260 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei ständigem, leichtem Rückfluss (ca. 80° C) während 6 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 5 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 32 g Polymerisat (80 % d.Th.) eines weissen Pulvers.

^1H -NMR[Chlorbenzol, TMS als interner Standard = 0]:

1,96 ppm (6H), Methylprotonen des Dimethylmaleinimidrestes.

η_{inh} ärent: 0,18 (gemessen in Dimethylformamid bei 20° C in einer 0,5%igen Lösung).

Beispiel 38

30 g (0,12 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z I werden zusammen mit 20 g (0,23 Mol) Essigsäurevinylester und 0,4 g Azoisobutyronitril in 500 ml Aethylacetat gelöst. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei 70° C während 4 Stunden

2626769

polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Polymere wird durch Eintropfen der Reaktionslösung in 6 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 42 g Polymerisat (84 % d.Th.)
NMR: 1,98 η : 0,08

Beispiel 39

30 g (0,12 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z I werden zusammen mit 55 g (0,55 Mol) Methacrylsäuremethylester, 15 g (0,17 Mol) Acrylsäureäthylester und 0,4 g Azoisobutyronitril in 500 ml Toluol gelöst. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei 70° C während 8 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Polymere wird durch Eintropfen der Reaktionslösung in 6 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 85 g Polymerisat (85 % d.Th.).

NMR : 1,96 η : 0,18

609882/1039

2626769

Beispiel 40

40 g (0,15 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 0,3 g Azoisobutyronitril in 260 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei ständigem, leichtem Rückfluss (ca. 80° C) während 5 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 5 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 29 g Polymerisat (72 % d.Th.).

NMR : 1,96 η : 0,18

Beispiel 41

102,75 g (0,40 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II werden zusammen mit 75 g (0,75 Mol) Methacrylsäuremethylester und 0,85 g Azoisobutyronitril in 800 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei ständigem, leichtem Rückfluss (ca. 80° C) während 6 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 8 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 124 g Polymerisat (70 % d.Th.)

NMR : 1,96 η : 0,05

Beispiel 42

100 g (0,39 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II werden zusammen mit 30 g (0,21 Mol) Methacrylsäureglycidylester, 10 g (0,07 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester, 10 g (0,05 Mol) Acrylsäure-2-äthylhexylester und 1,5 g Benzoylperoxyd in 850 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei ständigem, leichtem Rückfluss während 3 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen in 6 Liter Hexan ausgefällt.

Man erhält 113 g Polymerisat (75 % d.Th.)

NMR : 1,98 η : 0,17

Beispiel 43

20 g (0,07 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II werden zusammen mit 10 g (0,09 Mol) 4-Vinylpyridin und 0,3 g Azoisobutyronitril in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei ständigem, leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und ständiger Stickstoffatmosphäre während 3 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 2 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 24,9 g Polymerisat (83 % d.Th.)

NMR : 1,94 η : 0,14

2626769

Beispiel 44

70 g (0,27 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II werden zusammen mit 11 g (0,11 Mol) Methacrylsäuremethylester, 14 g (0,16 Mol) Acrylsäureäthylester, 5 g (0,03 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und 0,4 g Azoisobutyronitril in 500 ml Dimethylformamid gelöst. Dieses Gemisch wird bei 75° C unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 10 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 5 Liter Wasser ausgefällt. Man erhält 78 g Polymerisat (78 % d.Th.)

NMR : 1,96 η : 0,15

Beispiel 45

70 g (0,27 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z II werden zusammen mit 25 g (0,29 Mol) Acrylsäureäthylester, 5 g (0,03 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und 1 g Benzoylperoxyd in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 5 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch

62
609882/1039

2626769

Eintropfen der Reaktionslösung in 4 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 67 g Polymerisat (67 % d.Th.)

NMR : 1,96 η : 0,20

Beispiel 46

25 g (0,1 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z III (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 0,2 g Azoisobutyronitril in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 5 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 2 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 18 g Polymerisat (72 % d.Th.)

NMR : 1,98 ppm η : 0,08

Beispiel 47

71,5 g (0,24 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z IV (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 0,6 g Azoisobutyronitril in 460 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während

609882/1039

2626769

5 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 5 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 61 g Polymerisat (85 % d.Th.).

NMR : 1,92 η : 0,21

Beispiel 48

20 g (0,07 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z V (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 27,5 g (0,27 Mol) Methacrylsäuremethylester, 2,5 g (0,01 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und 0,8 g Azoisobutyronitril in 400 ml Toluol gelöst. Dieses Gemisch wird bei 75° C unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 5 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 4 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 36 g Polymerisat (72 % d.Th.)

NMR : 1,95 η : 0,11

69

609882/1039

2626769

Beispiel 49

137,4 g (0,34 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z VI
(Herstellungsvorschrift r) werden zusammen mit
0,8 g Azoisobutyronitril in 625 ml Tetrahydrofuran ge-
löst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss
(ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stick-
stoffatmosphäre während 5 Stunden polymerisiert. Nach
beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt
und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in
5 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 120,7 g Polymeri-
sat (88 % d.Th.) Chemisch-physikalische Daten siehe Tabelle.
NMR : 1,96 η : 0,12

Beispiel 50

40,1 g (0,1 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z VI
werden zusammen mit 30 g (0,3 Mol) Methacrylsäuremethylester,
5,0 g (0,03 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und
0,6 g Azoisobutyronitril in 340 ml Tetrahydrofuran ge-
löst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C)
unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre
polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raum-
temperatur abgekühlt. Man erhält 71,9 g Polymerisat
(95 % d.Th.).
NMR : 1,98 η : 0,14

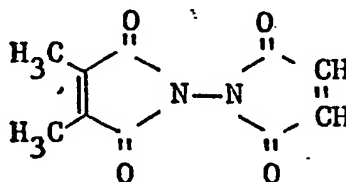
Beispiel 51

14,4 g (0,02 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z VII (Herstellungsvorschrift r) werden zusammen mit 20 g (0,2 Mol) Methacrylsäuremethylester, 10 g (0,07 Mol) Methacrylsäure-2-hydroxyäthylester und 0,4 g Azoisobutyronitril in 270 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Nach beendeter Reaktion (Dauer ca. 7 Stunden) wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 2 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 27 g Polymerisat (60 % d.Th.)

NMR : 1,94 τ : 0,19

Beispiel 52

40 g (0,18 Mol) N-(N-Maleinimidyl)-dimethylmaleinimid der Formel



2626769

werden zusammen mit 18,1 g (0,18 Mol) Styrol und 0,23g Azoisobutyronitril in 374 ml Benzol gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 4 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 3 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 37,2 g Polymerisat (77 % d.Th.)

NMR : 1,98 ppm η : 0,72

Beispiel 53

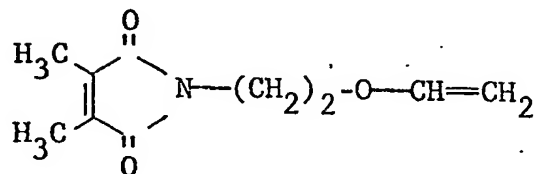
16,2 g (0,07 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z. IX (Herstellungsvorschrift q) werden zusammen mit 30 g (0,3 Mol) Methacrylsäuremethylester und 0,4 g Azoisobutyronitril in 270 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während ca. 6 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 2 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 32 g Polymerisat (69 % d.Th.)

NMR : 1,97 η : 0,05

2626769

Beispiel 54

13 g (0,1 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates der Formel



werden zusammen mit 26 g (0,26 Mol) Methacrylsäuremethylester und 0,2 g Azoisobutyronitril in 390 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss (ca. 80° C) unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 6 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 4 Liter Hexan ausgefällt. Man erhält 30 g Polymerisat (76 % d.Th.).

NMR : 1,94 η : 0,31

Beispiel 55

6,0 g (19 mMol) des Maleinimidylderivates Z XI (Herstellungsvorschrift o) werden zusammen mit 0,06 g Azoisobutyronitril in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst.

2626769

Dieses Gemisch wird bei leichtem Rückfluss unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre während 4 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polymere durch Eintropfen der Reaktionslösung in 500 ml Hexan ausgefällt.

Man erhält 5,8 g Polymerisat (96 % d.Th.).

NMR : η : 0,18

Beispiel 56

100 g (0,24 Mol) des Dimethylmaleinimidylderivates Z VI (Herstellungsvorschrift r) werden zusammen mit 2,2 g Dodecylmercaptan und 1,8 g Azoisobutyronitril in 200 g (2 Mol) Methacrylsäuremethylester gelöst. Diese Lösung wird in einem Gemisch von 600 ml Wasser und 1,8 g MOWIOL N-88 (Polyvinylalkohol) suspendiert. Diese Suspension wird unter Umrühren und unter ständiger Stickstoffatmosphäre bei 70° C während 6 Stunden polymerisiert. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das anfallende Polymere (in Form feiner Perlen) mittels Filtration abgetrennt. Das Polymere wird mehrmals mit Wasser gewaschen und anschliessend bei 40° C im Vakuum getrocknet. Man erhält 233 g Polymerisat (77 % d.Th.)

2626769

Beispiel 57

In einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß wurden 142,2 g (0.6 Mol) N-[5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-(5)-yl]-dimethylmaleinimid (ZI), 36,8 g (0.2 Mol) Acrylsäure-2-äthyl-hexylester, 34,2 g (0.2 Mol) Acrylsäure-diäthyl-amino-äthylester, 2,13 g (1% G bez. auf Monomergew.) Azo-isobutyronitril, 518 ml Glycol-mono-äthylätheracetat unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt.

Anschliessend wurde auf 80°C aufgeheizt und ca. 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. (Rührgeschw. = 250 U/min.) Nach dem Abkühlen konnte die resultierende Polymerlösung nach Zusatz des gewünschten Sensibilisators direkt zur Herstellung fotoempfindlicher Schichten verwendet werden.

Beispiel 58

In einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß wurden 189,5 g (0.8 Mol) N-[5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-(5)-yl]-dimethylmaleinimid, 34,2 g (0.2 Mol) Acrylsäure-diäthyl-amino-äthylester, 2,24 g (1% G bez. auf Monomergew.) Azo-isobutyronitril und 700 ml Glycol-mono-äthylätheracetat unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt.

Anschliessend wurde auf 80°C aufgeheizt und während ca. 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (Rührgeschwindigkeit = 250 U/min.).

Nach dem Abkühlen konnte die resultierende Polymerlösung

75

609882/1039

nach Zusatz des gewünschten Sensibilisators direkt zur Herstellung fotoempfindlicher Schichten verwendet werden.

Beispiel 59

In einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß wurden 118,5 g (0.5 Mol) N-[5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl]-dimethylmaleinimid (ZI), 30,0 g (0.3 Mol) Acrylsäure-äthylester, 20,0 g (0.2 Mol) Methacrylsäure-methylester, 1,68 g (1% G bez. auf Monomergew.) und 525 ml Glycol-mono-äthyläther-acetat unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt.

Anschliessend wurde auf 80°C aufgeheizt und während ca. 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (Rührgeschw. = 250 U/min).

Nach dem Abkühlen konnte die resultierende Polymerlösung nach Zusatz des gewünschten Katalysators direkt zur Herstellung fotoempfindlicher Schichten verwendet werden.

Beispiel 60

In einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß wurden unter Stickstoff 130.5 g (0.55 Mol) N-[5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl]-dimethylmaleinimid (ZI), 21,6 g (0.3 Mol) Acrylsäure, 15,0 g (0.15 Mol) Acrylsäure-äthylester, 1,67 g Azoisobutyronitril (1% G bez. auf Monomergew.) und 570 ml Tetrahydrofuran zusammengegeben.

2626769

Anschliessend wurde auf 80°C aufgeheizt und während ca. 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt (Rührgeschw. = 250 U/min.).

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Polymerlösung mit 600 ml Tetrahydrofuran verdünnt und anschliessend in 1,5 l Hexan ausgefällt.

Ausbeute = 140,5 g = 84,2 % d. Th.

2626769

Beispiel 61

In einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß werden unter Stickstoff 78,2 g (0.33 Mol) N-5-Methyl-3-oxa-4-oxohexan-5-yl-dimethylmaleinimid, 61,6 g (0.36 Mol) Acrylsäure-diäthylaminoäthylester, 21,6 g (0.30 Mol) Acrylsäure und 1,61 g Azoisobutyronitril (1% G bez. auf Monomergew.) in 734 ml Tetrahydrofuran gelöst und anschliessend auf 80°C aufgeheizt.

Bei diesen Bedingungen wird während 8 h gerührt (Rührgeschw. = 250 U/min.).

Die resultierende Polymerlösung wird nach dem Abkühlen in 1,5 l Hexan ausgefällt. Nach der Filtration wurde der Niederschlag bei 40°C am Vacuum getrocknet.

Ausbeute: 85,1 g = 50% d.Th., η inhärent = 0,25

Das Polymer ist wasserlöslich.

Beispiel 62

In einem therostatisierbaren Reaktionsgefäß werden unter Stickstoff 78,2 g (0.33 Mol) N-5-Methyl-3-oxa-4-oxohexen-5-yl-dimethylmaleinimid, 36,6 g (0.33 Mol) Vinylpyrrolidon, 23,8 g (0.33 Mol) Acrylsäure und 1,30 g Azoisobutyronitril (1% G bez. auf Monomergew.) in 734 ml Tetrahydrofuran gelöst und anschliessend auf 80°C aufgeheizt.

2626769

Bei diesen Bedingungen wird während 8 h gerührt (Rührgeschw. = 250 U/min.).

Die resultierende Polymerlösung wird nach dem Abkühlen in 1,5 l Hexan ausgefällt. Nach der Filtration wird der Niederschlag bei 40°C am Vacuum getrocknet.

Ausbeute: 94,2 g = 72,5% d.Th., η inhärent = 0,22

Das Polymer ist in einer 5% wässrigen Natriumbicarbonatlösung löslich.

Beispiel 63

Eine Mischung aus 6,18 g Styrol-Glycidylmethacrylat-Copolymerisat, deren Epoxydgehalt 4,0 Aequivalent je kg und dessen Durchschnittsmolekulargewicht 3100 beträgt, 6,09 g N-(p-carboxyphenyl)-dimethylmaleinimid (Herstellungsvorschrift b), 0,02 g Hydrochinon, 0,03 g Tetramethylammoniumchlorid und 24 g Cyclohexanon wird während 1 3/4 Stunden auf 120°C gehalten, wonach der Epoxydgehalt (auf den Feststoffgehalt der Lösung bezogen) noch 0,3 Aeq/kg beträgt.

Beispiel 64

Eine Mischung aus 4,8 g des am Anfang von Beispiel 63 angegebenen Copolymerisates, 3,5 g N-(Carboxymethyl)-dimethylmaleinimid, 0,01 g Hydrochinon, 0,03 g Tetramethyl-

2626769

ammoniumchlorid und 15 g Cyclohexanon wird 25 Minuten lang bei 120°C gehalten, wobei der Epoxydgehalt auf 0,14 Aeq/kg sinkt.

Beispiel 65

Eine Mischung von 5 g Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat (Styrol zu Anhydrid-Verhältnis gleich 1:1, Durchschnittsmolekulargewicht 1600), 6,5 g N-(3-Hydroxypropyl)-dimethylmaleinimid, 0,2 g N-Benzyl-dimethylamin, 0,02 g Hydrochinon und 20 g Cyclohexanon wird während 5 Stunden auf 120°C gehalten. Nach dieser Zeit kann bei der Prüfung des Infrarotspektrums der Lösung keine nennenswerte Menge Anhydrid mehr festgestellt werden.

Beispiel 66

2,2 g eines Polyvinylalkohol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 14000 und einem Restacetatgehalt von weniger als 3 % (GELVATOL 1-30 der Monsanto Company) wird unter Rühren bei 50°C während 3 Stunden in 40 ml Pyridin in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 9 g p-(Dimethylmaleinimido)-benzoylchlorid wird das Gemisch 3 Stunden lang weitergerührt, dann abgekühlt, in 150 ml Wasser gegossen und die dabei entstandene Fällung abfiltriert. Dieser Rückstand wird in 20 ml Cyclohexan gelöst.

2626769

Beispiel 67

Eine Mischung von 4,26 g des Styrol-Glycidylmethacrylat-Copolymerisates der im Beispiel 57 angegebenen Zusammensetzung, 3,0 g N-(3-Hydroxypropyl)-dimethylmaleinsäureimid und 15 g Cyclohexanon wird während 3 1/2 Stunden bei 120°C gerührt, wobei der Epoxydgehalt auf 1,0 Aeq/kg zurückgeht.

2626769

B) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere vom Typ der
Polyamide und Polyamid-imide

Beispiel 68

Herstellung der 90:10 Säurechloridmischung :

40,20 g Isophthaloylchlorid und 7,17 g 5-Dimethylmaleinimidoisophthaloylchlorid (Herstellungsvorschrift i) werden bei 70° C zusammengeschmolzen, erstarren gelassen und zerbröckelt.

Kondensation:

21,47 g m-Phenylendiamin werden in 190 ml Dimethylacetamid gelöst, auf -25° C abgekühlt und unter gutem Rühren und Inertgasschutz 43,07 g 90:10-Säurechloridmischung in fester Form auf einmal zugefügt. Dabei steigt die Temperatur auf etwa + 30° C. Das Kühlbad wird entfernt und das Reaktionsprodukt 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach dem Verdünnen mit Dimethylacetamid (190 ml) wird das Polymere unter intensivem Rühren mit Wasser gefällt, mit Wasser neutral gewaschen und bei 120° C über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält in quantitativer Ausbeute ein faseriges, fast weisses Polymere mit der Viskosität $\eta_{inh} = 0,7 \text{ dl/g}$ (0,5 % g/v in Dimethylacetamid), das in Dimethylformamid oder Dimethylacetamid ohne Salzzusatz löslich ist und zu Filmen verarbeitet werden kann, die nach Bestrahlung mit UV-Licht unlöslich und daher vernetzt sind.

2626769

Beispiel 69

Säurechloridmischung 70 : 30 .

Aus 31,27 g Isophthaloylchlorid und 21,53 g 5-Dimethylmaleimidoisophthaloylchlorid wird wie im Beispiel 68 beschrieben die Säurechloridmischung hergestellt.

Nach dem Verfahren von Beispiel 68 wird aus 21,47 g m-Phenylendiamin in 190 ml Dimethylacetamid und 48,00 g Säurechloridmischung 70:30 ein Polymeres mit der inhärenten Viskosität von 0,6 dl/g (0,5 % in Dimethylacetamid hergestellt. Es bildet klare, durchsichtige Folien aus Dimethylacetamid-Lösung die sich photochemisch vernetzen lassen.

Beispiel 70

19,69 g (0,0993 Mol) Diaminodiphenylmethan werden in 150 ml trockenem Dimethylacetamid gelöst und unter Stickstoff auf -20° C gekühlt. Bei einer Temperatur von -10° bis -20° C werden 16,74 g (0,07 Mol) Sebacinsäuredichlorid unter Rühren zutropfen gelassen und dann 9,78 g (0,03 Mol) 5-Dimethylmaleimido-isophthaloylchlorid auf einmal zugegeben. Das Kühlbad wird entfernt und man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur. Das hochviskose gelbliche Reaktionsprodukt wird unter intensivem Rühren in

2626769:

Wasser gefällt, neutralgewaschen und 24 Stunden bei 80° C im Vakuum getrocknet. Man erhält in quantitativer Ausbeute ein gelbliches, faseriges Polymere mit einer inhärenten Viskosität $\eta_{inh} = 0,81$ dl/g (0,5 % in konzentrierter Schwefelsäure), das in Dimethylacetamid plus 5 % Lithiumchlorid löslich ist und transparente Filme liefert.

Beispiel 71

34,20 g (0,298 Mol) trans-2,5-Dimethylpiperazin und 84,0 ml Triäthylamin werden in 500 ml trockenem Chloroform gelöst. Dazu wird bei einer Temperatur von -5° C unter Rühren die Lösung von 50,25 g (0,210 Mol) Sebacinsäuredichlorid und 29,35 g (0,090 Mol) 5-Dimethylmaleimidoisophthaloylchlorid in 400 ml Chloroform zutropfen gelassen. Man spült mit 100 ml Chloroform nach und rührt ohne Kühlbad 1 Stunde bei Raumtemperatur. Die viskose Lösung wird in 2500 ml Petroläther ausgefällt und das faserige Polymer durch mehrmaliges Waschen mit warmem Wasser vom Triäthylammoniumchlorid befreit und 24 Stunden bei 80° C im Vakuum getrocknet. Man erhält in quantitativer Ausbeute ein farbloses Polymerprodukt mit einer inhärenten Viskosität $\eta_{inh} = 1,37$ dl/g (0,5 % in konzentrierter Schwefelsäure)

2626769

das in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid und 1,2 Dichloräthan löslich ist und zähe, transparente Filme bildet.

Beispiel 72

In einer Rührapparatur werden unter Stickstoff 38,446 g (0,192 Mol) 4,4'-Diamino-diphenyläther in 200 ml absolutem N,N-Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wird auf -15° C gekühlt und bei -15° C bis -5° C eine innige Mischung von 15,0 g (0,048 Mol) 5-Dimethylmaleinimidyl-benzol-1,2-carbonsäureanhydrid-4-carbonsäurechlorid und 30,322 g (0,144 Mol) Benzol-1,2-dicarbonsäureanhydrid-4-carbonsäurechlorid unter kräftigem Rühren eingestreut. Es entsteht bei schwach exothermer Reaktion eine viskose Lösung, welche mit 100 ml N,N-Dimethylacetamid verdünnt und allmählich auf Raumtemperatur erwärmt wird. Etwa vorhandene unlösliche Anteile gehen dabei in Lösung. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden weitere 100 ml N,N-Dimethylacetamid zugegeben, und die bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoffsäure wird mit 19,42 g (0,192 Mol) Triäthylamin gefällt. Man filtriert das ausgefallene Salz ab. Die klare Lösung hat eine inhärente Viskosität η von 0,65 dl/g (0,5 % in N,N-Dimethylacetamid bei 25° C).

2626769

Die Lösung eignet sich gegebenenfalls nach Zugabe von 1 % Thioxanthon, zum Giessen photochemisch vernetzbarer Filme und Folien, welche in bekannter Weise durch Abdampfen des Lösungsmittels und Cyclisation der Amidsäuren zum Imid bei erhöhter Temperatur im Vakuum erhalten werden. Das unvernetzte, cyclisierte Polymere ist in N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-pyrrolidon und konzentrierter Schwefelsäure löslich.

2626769

C) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere mit reinem Polyestercharakter

Beispiel 73

97,0 g (0.5 Mol) Dimethylterephthalat, 55,8 g (0.9 Mol) Aethylenglycol und 0,04 g Zinkacetatdihydrat wurden unter Stickstoff bei 150°C zusammengeschmolzen.

Die Temperatur wurde nun während ca. 3 Stunden auf 230°C gesteigert, wobei das entstehende Methanol abdestillierte. Nach 1 Stunde bei 230°C wurde auf 270°C erhöht, und gleichzeitig 0,05 g Triphenylphosphit, 0,05 g Antimontrioxid und 0,3 g 2,6 Di-tert-butyl-p-kresol zugegeben.

Nun wurde der Druck langsam auf 14 Torr gesenkt, und so während 20 Minuten polykondensiert. Anschliessend wurde die Polykondensation durch Belüften mit Stickstoff unterbrochen, und 11,6 g (0.0263 Mol) Dimethylmaleinimidisophthalsäurediphenylester zugegeben. Darauf wurde die Temperatur sofort auf 260°C gesenkt und das Reaktionsgefäss auf 0.1 Torr evakuiert.

Nach 1,5 Stunden bei diesen Bedingungen wurde die Polykondensation abgebrochen.

Beispiel 74

97,0 g (0.5 Mol) Dimethylterephthalat, 55,8 g (0.9 Mol) Aethylenglycol und 0,04 g Zinkacetatdihydrat wurden unter Stickstoff bei 150°C zusammengeschmolzen.

87

609882/1039

2626769

Die Temperatur wurde nun während ca. 3 Stunden auf 230°C gesteigert, wobei das entstehende Methanol abdestillierte. Nach 1 Stunde bei 230°C wurde auf 270°C erhöht, und gleichzeitig 0,05 g Triphenylphosphit, 0,05 g Antimontrioxid und 0,3 g 2,6 Di-tert-butyl-p-kresol zugegeben.

Nun wurde der Druck langsam auf 14 Torr gesenkt, und so während 10 Minuten polykondensiert. Anschliessend wurde die Polykondensation durch Belüften mit Stickstoff unterbrochen, und 24,5 g (0.0555 Mol) Dimethylmaleinimidisophthalsäurediphenylester zugegeben. Darauf wurde die Temperatur sofort auf 260°C gesenkt und das Reaktionsgefäss auf 0.1 Torr evakuiert.

Nach 1,5 Stunden bei diesen Bedingungen wurde die Polykondensation abgebrochen.

Beispiel 75

97,0 g (0.5 Mol) Dimethylterephthalat, 55,8 g (0.9 Mol) Aethylglycol und 0,04 g Zinkacetatdihydrat wurden unter Stickstoff bei 150°C zusammengeschmolzen.

Die Temperatur wurde nun während ca. 3 Stunden auf 230°C gesteigert, wobei das entstehende Methanol abdestillierte. Nach 1 Stunde bei 230°C wurde auf 270°C erhöht, und gleichzeitig 0,05 g Triphenylphosphit, 0,05 g Antimontrioxid, 0,3 g 2,6 Di-tert-butyl-p-kresol und 55,1 g (0.125 Mol) Dimethylmaleinimidisophthalsäurediphenylester zugegeben.

2626769

Nun wurde die Temperatur sofort auf 260°C gesenkt und das Reaktionsgefäß auf 0.1 Torr evakuiert. Nach 1,5 Stunden bei diesen Bedingungen wurde die Polykondensation unterbrochen.

2626769

D) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere vom Typ der Polyester, welche durch Reaktion von Epoxidgruppen enthaltenden mit Carboxylgruppen oder Dicarbonsäureanhydridgruppen enthaltenden monomeren Verbindungen entstehen.

Beispiel 76

Ein Gemisch aus 5,0 g Butan-1,4-diol-diglycidyläther, 6,9 g N-(3,5-Dicarboxyphenyl)-dimethylmaleinsäureimid, 0,02 g Hydrochinon, 0,02 g Tetramethylammoniumchlorid und 24 g Cyclohexanon wird während 2 Stunden bei 120°C gehalten. Nach dieser Zeit beträgt der Epoxydgehalt noch etwa 0,4 Aeq/kg.

Beispiel 77

Eine Mischung von 2,53 g 1,3-Diglycidyl-5,5'-dimethylhydantoin, 5 g N-(p-carboxyphenyl)-dimethylmaleinsäureimid, 0,02 g Hydrochinon, 0,02 g Tetramethylammoniumchlorid und 25 g Cyclohexanon wird während 1 1/2 Stunden bei 120°C gerührt, wonach der Epoxydgehalt noch 0,4 Aeq/kg beträgt. Hierauf werden 3,15 g Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid hinzugefügt, und die Mischung wird 3 Stunden lang bei 120°C gerührt. Nach dieser Zeit ist der Anhydridgehalt der Lösung, wie ihr Infrarotspektrum zeigt, bei etwa 10 % des ursprünglichen Wertes zurückgegangen.

2626769

Beispiel 78

Eine Mischung aus 5,0 g N-Glycidyl-dimethylmaleinimid, 3,2 g Phthalsäureanhydrid, 0,05 g N-Benzyl-dimethylamin und 20 g Cyclohexanon wird während 4 Stunden bei 120°C gerührt, wonach der Epoxyd-gehalt 0,28 Aeq/kg beträgt.

Beispiel 79

Man verfährt wie im Beispiel 78 angegeben, verwendet jedoch anstelle des Phthalsäureanhydrides 2,1 g Bernstein-säureanhydrid und hält das Gemisch nur 2 Stunden lang unter Rückfluss. Der Epoxyd-gehalt fällt auf 0,45 Aeq/kg.

Beispiel 80 a)

Eine Mischung aus 2,50 g N-(3,5-Dicarboxyphenyl)-dimethylmaleinimid, 2,15 g 1,3-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, 0,02 g Dimethylformamid und 15 g 2-Aethoxyäthanol wird während 2 Stunden bei 120°C gerührt, worauf der Epoxyd-gehalt des Produktes noch etwa 0,34 Aeq/kg beträgt.

2626769

Beispiel 80 b)

Eine Mischung von 3 g N-Glycidyl-dimethylmaleinimid, 1,7 g Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat), 0,05 g Tetramethylammoniumchlorid und 11 g Cyclohexanon wurde während 2 Stunden bei 120°C gekocht. In dieser Zeit sank der Epoxid-Gehalt des Produktes (gemessen am ursprünglichen Gehalt der Reaktionsprodukte) auf 0.35 Äquivalente pro kg. Zu 4 g dieser Lösung wurde 0,1 g Thioxanthon zugefügt. Die mit dieser Lösung beschichteten, photoempfindlichen Platten ergaben nach UV-Bestrahlung und Entwicklung in Cyclohexanon gute Relief-Bilder.

2626769

E) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere auf der Basis von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten (Novolak-Derivate)

Beispiel 81

Eine Mischung aus 10 g eines Epoxy-Novolack-Harzes (Polyglycidyläther, Epoxydgehalt 5,61 Aeq/kg, aus Phenol-Formaldehyd-Harz mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 420), 5,45 g N-(Carboxymethyl)-dimethylmaleinimid, 2,29 g Bisphenol A (Di-2,2-(p-hydroxyphenyl)-propan), 0,02 g Hydrochinon, 0,05 g Tetramethylammoniumchlorid und 16 g Cyclohexanon werden während 2 1/4 Stunden bei 120°C gehalten. Nach dieser Zeit enthält die Mischung praktisch kein Epoxyd mehr.

Beispiel 82

Eine Mischung aus 4 g des Epoxy-Novolack-Harzes der im Beispiel 81 angegebenen Zusammensetzung, 4,58 g N-(p-Carboxyphenyl)-dimethylmaleinimid, 0,43 g Bisphenol A, 0,02 g Hydrochinon und 18 g Cyclohexanon werden während 2 Stunden bei 120°C gehalten. Nach dieser Zeit beträgt der Epoxydgehalt des Feststoffes noch 0,38 Aeq/kg.

2626769

F) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere vom Typ
der Polyäthylenimine

Beispiel 83

In eine Lösung von 3,0 g eines Polyäthylenimins, dessen Durchschnittsmolekulargewicht 1650 bis 1950 beträgt und dessen Verzweigungsgrad durch ein Verhältnis von primären zu sekundären zu tertiären Stickstoffatomen angenähert 1:2:1 bestimmt ist (MONTREX PEI-18 der Dow Chemical Company) in 30 ml Cyclohexanon werden bei Raumtemperatur unter Rühren 2,8 g p-(Dimethylmaleinimido)-benzoylchlorid zugegeben.

Die Mischung wird während einer Stunde bei 120° C gerührt und dann nach dem Erkalten abfiltriert. Zu 3 g dieser Lösung wird 0,1 g Benzophenon zugegeben und die Mischung wie in Beispiel 28 angegeben geprüft. Nach 10 Minuten Belichtung und Entwicklung in Cyclohexanon wird eine gute Abbildung erhalten.

Beispiel 84

Zu einer Lösung von 3,0 g eines Polyäthylenimins mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 450 bis 750 und einer Kettenverzweigung, bei der das Verhältnis von

2626769

primären zu sekundären und tertiären Stickstoffatomen
etwa gleich 1:2:1 ist (MONTREK PEI-6, Dow. Chemical
Company) und von 1,54 g Triäthylamin in 5 ml Cyclohexanon
wird eine Lösung von 4 g p-(Dimethylmaleinimido)-benzoyl-
chlorid in 35 ml Cyclohexanon unter Rühren zugegeben und
das Gemisch bei 60° C eine Stunde lang weitergerührt.
Hierauf wird abgekühlt und filtriert.

94

2626769

G) Beispiele für erfindungsgemässe Polymere auf Poly-
ätherbasis (Phenoxyharze).

Beispiele 85 und 86

10 g der Phenoxiharze PKHC oder PKHH (Union Carbide) werden in 100 ml N-methylpyrrolidon (trocken) gelöst. 10 g m-Dimethylmaleinimidyl-phthalsäureanhydrid werden zugefügt, und das homogene Reaktionsgemisch wird während 24 Stunden bei 100° C gehalten. Die erkaltete Lösung wird anschliessend auf 500 ml Aether gegossen und vom ausgefallenen Produkt abfiltriert. Letzteres liegt nach dem Trocknen als weisse, leichtpulverisierbare Masse vor.

Ausbeute : 20 g (100 %)

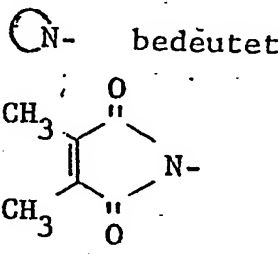
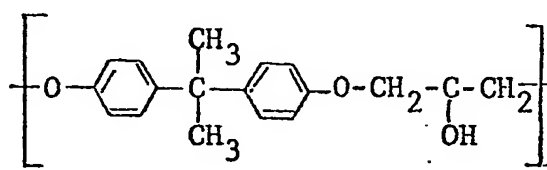
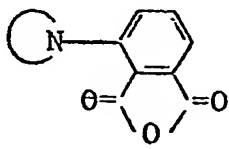
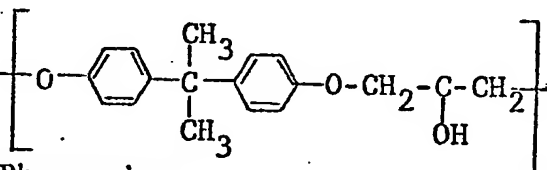
IR : starke Bande bei 1710 cm⁻¹

(Carbonyl- und Ester- Carbonyl-Frequenz)

Die Beispiele 85 bis 86 sind in der Tabelle III strukturell veranschaulicht.

2626769

Tabelle III

Beispiel Nr.	Polymeres Ausgangsmaterial	Maleinimidverbindung 
85	 Phenoxyharz PKHC (Union Carbide) Mol. Gew. < 30000	
86	 Phenoxyharz PKHH (Union Carbide) Mol.Gew. um 30000	wie Beispiel 85

Bei den Umsetzungsprodukten der Beispiele 85 und 86 beträgt die Halbesterbildung, bezogen auf die Hydroxylgruppen, 100%.

215

609882/1039

2626769 .

H) Beispiele betreffend die photochemische Anwendung
der erfindungsgemässen Polymeren

Beispiel I

Der gemäss Beispiel 63 erhaltenen Polymerisatlösung wird soviel Benzophenon zugefügt, dass der Gehalt daran 10% beträgt. Die Lösung kann wie folgt zur Herstellung einer gedruckten Schaltung verwendet werden:

Man beschichtet damit ein mit Kupfer kaschiertes Laminat und lässt das Lösungsmittel verdunsten, sodass ein Film von etwa 10 m Dicke zurückbleibt. Man belichtet unter einem Negativ während 3 Minuten mit einer 500 W Mitteldruck-Quecksilberdampfampe mittleren Druckes im Abstand von 230 mm. Hierauf entwickelt man das Bild, indem man durch Waschen mit Cyclohexanon den nicht polymerisierten Anteil an den nichtbelichteten Stellen auswäscht. Die Stellen mit freigelegtem Kupfer werden dann mit einer Lösung, die in 100 Gewichtsteilen 60 Teile Ferrichlorid und 10 Gewichtsteile konzentrierte Salzsäure enthält, geätzt, wobei ein gutes Reliefbild entsteht.

Beispiel II

Prüft man die gemäss Beispiel 64 erhaltene Lösung wie im Beispiel I angegeben, wobei 15 Minuten belichtet und

2626769

in Aceton-Toluol-Gemisch (1:3 in Raumteilen) entwickelt wird, so erhält man eine gute Abbildung.

Beispiel III

Zu 9 g der gemäss Beispiel 65 erhaltenen Lösung wird eine Mischung von 0,45 g Benzophenon und 0,45 g Michlers Keton gegeben und die erhaltene Lösung in der im Beispiel I beschriebenen Methode geprüft. Nach 15 Minuten Belichtung und Entwicklung in Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff (1:2 in Raumteilen) werden gute Reliefbilder erhalten.

Beispiel IV

0,9 g Benzophenon werden zu 9 g der gemäss Beispiel 76 erhaltenen Lösung gegeben, und diese Mischung wird wie im Beispiel I beschrieben geprüft. Nach der Belichtung während 15 Minuten und der Entwicklung in Aceton-Toluol-Gemisch (1:3 in Raumteilen) wird eine Abbildung erhalten.

Beispiel V

Zu 9 g der nach Beispiel 77 erhaltenen Lösung gibt man ebenfalls 0,9 g Benzophenon und prüft wie im Beispiel I beschrieben. Eine gute Abbildung wird nach 20 Minuten Belichtung und Entwicklung in 5%iger wässriger Dinatriumhydrogenphosphatlösung erhalten.

98

2626769

Beispiel VI

Zu 5 g der nach Beispiel 78 erhaltenen Lösung fügt man 0,1 g Thioxanthon hinzu und prüft wie in Beispiel I beschrieben. Nach Belichtung während 15 Minuten und Entwicklung in Toluol erhält man ein Reliefbild.

Beispiel VII

Zu 4 g der nach Beispiel 79 erhaltenen Lösung gibt man 0,1 g Thioxanthon und verfährt dann gemäss Beispiel VI. Man erhält ein analoges Reliefbild.

Beispiel VIII

Zu 9 g der nach Beispiel 81 erhaltenen Lösung wird ein Gemisch aus 0,45 g Benzophenon und 0,45 g Methylbenzoin-äther gegeben und das Ganze wie in Beispiel I geprüft. Nach 15 Minuten Belichtung und Entwicklung in Aceton-Toluol-Gemisch (1:3 in Raumteilen) wird ein gutes Reliefbild erhalten.

Beispiel IX

Zu 4 g der nach Beispiel 82 erhaltenen Lösung gibt man 0,1 g Thioxanthon und prüft wie im Beispiel I. Nach 15 Minuten Belichtung und Entwicklung in Aceton-Toluol-Gemisch (1:1 in Raumteilen) erhält man ein Reliefbild.

49

Beispiel X

Von der nach Beispiel 80 erhaltenen Lösung werden 4 g mit 0,1 g Thioxanthon versetzt und wie in Beispiel I angegeben geprüft. Nach einer Belichtung von 15 Minuten und anschliessender Entwicklung in Cyclohexanon erhält man ein Reliefbild.

Beispiel XI

Zu 9 g der nach Beispiel 66 erhaltenen Lösung werden 0,3 g Benzophenon zugegeben, und die Lösung wird nach der im Beispiel I beschriebenen Methode geprüft. Nach 15 Minuten Belichtung und Entwicklung in Cyclohexanon wird eine Abbildung erhalten.

Beispiel XII

Zu 9 g der nach Beispiel 67 erhaltenen Lösung werden zur Prüfung gemäss den Angaben des Beispiels I 0,9 g Benzophenon gegeben. Nach Belichtung während 10 Minuten und Entwicklung in Cyclohexanon werden gute Bilder erhalten.

2626769

Beispiel XIII

Die nach den Beispielen 63, 65 und 76 erhaltenen Polymeren werden nach der Methode des Beispiels I geprüft, wobei man jedoch anstelle des Benzophenons jeweils 0,1 g Thioxanthon zu 4 g Lösung zugibt. Mit dem Polymeren des Beispiels 63 werden nach 1 Minute, mit dem Polymeren des Beispiels 65 nach 4 bis 15 Minuten und mit demjenigen des Beispiels 76 nach 7 bis 15 Minuten gute Reliefbilder erhalten. Thioxanthon zeigt somit eine erhöhte Wirksamkeit.

Beispiel XIV

Zu 6 g einer 30%-igen Lösung des nach Beispiel 63 hergestellten Umsetzungsproduktes werden 0,3 g Benzophenon und 0,12 g Dicyandiamid gegeben. Ein mit Kupfer kaschiertes Laminat wird mit dieser Lösung beschichtet. Nach dem Verdampfenlassen des Lösungsmittels bleibt ein Film von etwa 20 μ zurück. Der Film wird wie im Beispiel I beschrieben unter einem Negativ belichtet und dann in Cyclohexanon entwickelt, wobei man auf dem Kupfer ein gutes Reliefbild erhält. Wenn man diese Platte während 2 Stunden bei 180°C hält, so zeigt die Polymerbeschichtung an den Bildstellen eine sehr gute Haftfestigkeit am Kupfer und einen ausgezeichneten Widerstand gegenüber Lösungs-

mitteln. Beim üblichen Aceton-Abreibetest, d.h. nach zwanzigmaligem Reiben mit einem acetongetränkten Wattebausch, wird von der Beschichtung nichts entfernt.

Beispiel XV

Das vorliegende Beispiel bezieht sich auf die Herstellung gedruckter Schaltungen aus aufkaschierten Kupferplatten. Man arbeitet nach der bekannten Herstellungstechnik wie sie von Bogenschütz in "Fotolacktechnik" Eugen G. Lenze-Verlag, DT 7968 Saulgau [1975] beschrieben ist, unter folgenden Bedingungen:

- | | |
|---------------|--|
| Belichtung | - 400 Watt Quecksilberhochdrucklampe im Abstand von 40 cm vom Vakuumtisch |
| Vorlage | - Silberbild eines Schaltkreises auf transparentem Polyesterfilm |
| Lösungsmittel | - (für Polymeres bzw. zum Entwickeln der belichteten Platte) Cyclohexanon (CHE) oder 1,1,1-Trichloräthan (TAE) |
| Konzentration | - 5 bis 10 % Polymer und 0,5 % Thioxanthon in der Beschichtungslösung |
| Beschichtung | - Aufschleudern bei 3000 Umdrehungen je Minute, dann 5 Minuten bei 40 bis 50° C trocknen |
| Entwicklung | - in den genannten Lösungsmitteln, dann 5 Minuten bei 80 bis 100° C trocknen |
| Ätzen | - in 60%-iger Ferrichloridlösung |

Mit den Polymeren der Spalte 1 der nachfolgenden Tabelle IV beschichtete Kupferkaschierungen werden während der in Spalte 2 angegebenen Zeit belichtet und dann mit dem Entwickler gemäss Spalte 3 behandelt.

CHE bedeutet Cyclohexanon - TAE bedeutet 1,1,1-Tri-chloräthylen.

103

609882/1039

2626769

Tabelle IV

Polymer gemäss Bei- spiel Nr.	Belich- tung (Sek.)	Ent- wickler	Polymer gemäss Bei- spiel Nr.	Belich- tung (Sek.)	Ent- wickler
1	5	CHE	86		TAE
10	20	CHE	37	40	TAE
11	5	TAE	38	20	TAE
12	5	CHE	39	40	TAE
13	10	CHE	40	20	TAE
18	10	CHE	41	40	TAE
19	10	CHE	43	40	TAE
29	60	CHE	44	40	TAE
31	60	CHE	45	40	TAE
32	60	CHE	49	40	TAE
33	60	CHE	51	60	TAE
85	40	TAE	52	40	TAE

2626769

Mit den in Spalte 2 angegebenen Belichtungszeiten wird eine einwandfreie Aetzung ermöglicht. Alle in der angegebenen Weise vernetzten Polymere zeigen eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel. Lagerung während 24 Stunden in Dimethylformamid oder Cyclohexanon führt zu keiner Beeinträchtigung beim Aetzen. Ebenso ist das vernetzte Polymere auf der Kupferoberfläche 12 bis 24 Stunden lang gegen die Aetzlösung widerstandsfähig.

Beispiel XVI

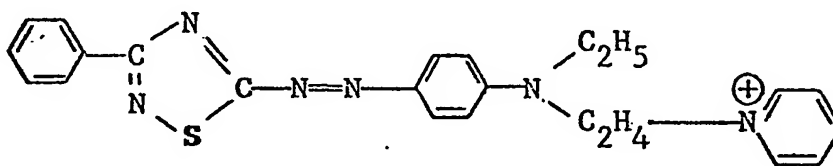
Dieses Beispiel betrifft Abbildungen, die durch Photovernetzung der erfindungsgemässen Polymere erzeugt und durch Anfärbung besser sichtbar gemacht werden. Belichtet wird mit einer 400 Watt Quecksilberdampf-Hochdrucklampe im Abstand von 40 cm zum Vakuumtisch. Als Vorlage dient ein Zwölfstufenkeil mit einem Sechziger- und Hundertzwanzigerraster und ein Zehnstufenkeil mit Dichteunterschieden von 0,21.

Lösungsmittel - Für die Polymeren und auch zum Entwickeln der belichteten Platte: Cyclohexanon oder 5%ige wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung

2626769

- Beschichten** - Durch Aufschleudern bei 2000 bis 3000 Umdrehungen je Minute
- Entwicklung** - Währen 30 Sekunden in Natriumhydrogencarbonatlösung.

Anschliessend lässt sich das bildmässig vernetzte Polymere leicht mit einem kationischen, z.B. demjenigen der Formel



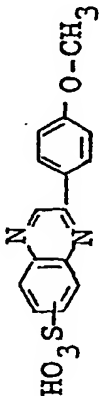
aus wässriger Lösung anfärben, wodurch das Bild gut sichtbar wird.

- Sensibilisierung** - Die Triplettenergie des Sensibilisators muss höher als 50 kcal/Mol liegen. Die Konzentration des Sensibilisators beträgt 1 %.

Die Ergebnisse mit verschiedenen Polymeren und Sensibilisatoren sind in der nachstehenden Tabelle V zusammengefasst. CHE bedeutet Cyclohexanon.

2626769

Tabelle V

Polymer ge- mäss Bei- spiel Nr.	Gelöst in	Sensibilisator	Belichtet Sek.	Abbildung der Raster- punktkeile	Abgebildete Stufen im kont. Keil
1	CHE 10 %	Thioxanthon	2	vollständig	5
2	CHE 10 %	Thioxanthon	1/2	vollständig	5
3	CHE 5 %	Thioxanthon	1	vollständig	6
6	CHE 10 %	Thioxanthon	2	vollständig	6
6	CHE 10 %	Thioxanthon	10	vollständig	10
6	CHE 5 %	Thioxanthon	10	vollständig	10
6	CHE 5 %	Michlers Keton	10	unvollständig	5
6	CHE 5 %	Benzophenon	10	unvollständig	1
6	CHE 5 %	Benzil	10	unvollständig	1
6	NaHCO ₃ 5 %		10	vollständig	10
6	CHE 5 %	ohne Sensibilisator	10	nicht gut er- kennbar	0

2626769

Tabelle V (Fortsetzung)

Polymer gemäss Bei- spiel Nr.	Gelöst in	Sensibilisator	Belichtet Sek.	Abbildung der Raster- punktkeile	Abgebildete Stufen im kont. Keil
7	CHE 10 %	Thioxanton	60	vollständig	5
9	CHE 10 %	Thioxanton	2	vollständig	5
10	CHE 10 %	Thioxanton	10	vollständig	10
11	CHE 5 %	Thioxanton	10	vollständig	9
13	CHE 10 %	Thioxanton	20	vollständig	10
18	CHE 10 %	Thioxanton	20	vollständig	6
19	CHE 10 %	Thioxanton	30	vollständig	7
20	CHE 10 %	Thioxanton	10	vollständig	10
29	Dimethyl- formamid 5 %	Thioxanton	60	vollständig	6

2626769 .

Wenn die vorsensibilisierte Platte mit organischen Lösungsmitteln entwickelt oder nach der basischen Entwicklung ein saures Bad benutzt wird, lässt sich die Aluminiumplatte als Flachdruckplatte verwenden.

Beispiel XVII

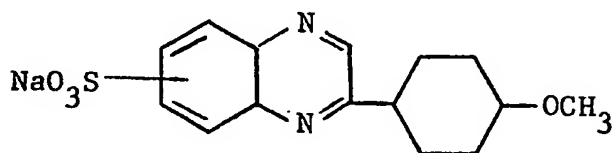
Das Beispiel betrifft Verfahren zur Herstellung von Relief-Bildern auf transparenten Trägern, die durch Photovernetzung der erfindungsgemässen Polymeren hergestellt werden und welche in organischen Lösungsmitteln entwickelbar sind.

Auf einem Polyester-Film wird eine Lösung, bestehend aus 89 Gewichtsteilen 1,1,1-Trichloräthan, 10 Gewichtsteilen des Polymeren Beispiel- Nr. 45 und 1 Gewichtsteil Thioxanthon durch Giessverfahren aufgetragen und getrocknet. Der so gebildete photoempfindliche Film mit einer mittleren Schichtdicke von 1 bis 3 μ wird durch einen photographischen Stufenkeil mit einer 400 W Quecksilberhochdrucklampe während 15 bis 60 Sekunden belichtet. Danach erfolgt die Entwicklung des Bildes in 1,1,1-Trichloräthan. Das so erhaltene Reliefbild zeigt alle 10 Stufen.

Beispiel XVIII

Dieses Beispiel betrifft Verfahren zur Herstellung von anfärbbaren Relief-Bildern auf transparenten Trägern, die durch Photovernetzung der erfindungsgemässen Polymeren hergestellt werden und welche in reinem Wasser fixiert und entwickelt werden können.

Auf einem für photographische Emulsionen anwendbaren Polyester-Träger wird durch Giessverfahren eine dünne Gelatine-Schicht (0,5 bis 1,5 μ Dicke) aufgetragen, welche man termisch vernetzen lässt. Die Gelatine-Schicht wird dann mit einer wässrigen Lösung, bestehend aus 89 Gewichtsteilen Wasser, 10 Gewichtsteilen des Polymeren Beispiel Nr. 61 und einem Gewichtsteil des Photosensibilisators der Formel



beschichtet, so dass eine photoempfindliche Schicht von 0,5 bis 3 μ Dicke erreicht wird. Der getrocknete Film wird durch einen photographischen Keil mit 10 Stufen mit einer 400 W Quecksilberhochdrucklampe 10 bis 30 Sekunden belichtet. Danach erfolgt die Entwicklung des Bildes in Wasser. Das so erhaltene Relief-Bild, welches alle 10

Stufen des Keiles wiedergibt, kann mit einer wässrigen Lösung eines kationischen Farbstoffes sichtbar gemacht werden.

Auf gleiche Weise lassen sich auch photoempfindliche Schichten mit dem Polymeren Beispiel Nr 62, eingesetzt als Natriumsalz, herstellen und verwenden.

Beispiel XIX

Dieses Beispiel zeigt die absolute Empfindlichkeit eines erfindungsgemässen Polymeren.

Belichtung - HBO 200 Watt-Quecksilberdampf-Höchst-
drucklampe (OSRAM) mit Engbandfilter
für 366 nm, Intensität $4 \cdot 10^{-8}$ Einstein \cdot cm $^{-2}$

Beschichtung - auf Polyester aufgeschleudert mit 3000
Umdrehungen je Minute

Polymere - gemäss Beispiel 2, 10 % in Cyclohexanon

Sensibilisator - Thioxanthon, 1 %

Schichtdicke - 0,8 μ

Entwicklung - Kurz in Tetrahydrofuran getaucht, an-
schliessend in 5%iger wässriger Natrium-
hydrogencarbonatlösung und dann in einer
Lösung eines kationischen Azofarbstoffes
behandelt (Astradiamantgrün, Bayer)

2626769

Als absolute Empfindlichkeit $S = \frac{\text{Energie}}{\text{cm}^2}$ bis zum

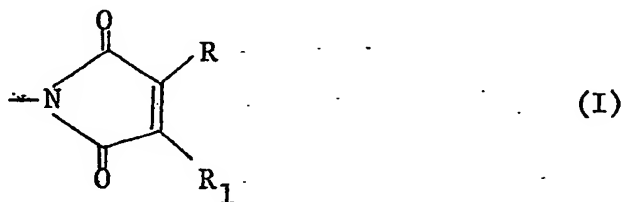
Erreichen einer optischen Dichte wurde der Wert

$$S = 5 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$$

ermittelt. Das Diagramm mit $\log E/\text{cm}^2$ als Abszisse und optischer Dichte als Ordinate verläuft vom Wertepaar -3,7; 0,25 bis zum Wertepaar -2; 4,5 geradlinig, und zwischen den Abszissenwerten -2 und 1,5 bleibt der Wert der Ordinate mit 4,5 konstant.

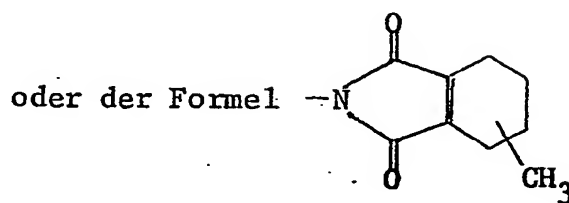
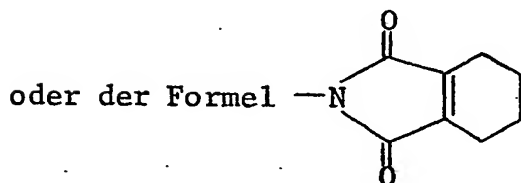
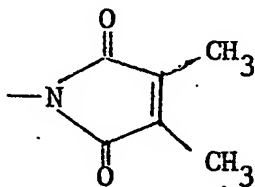
Patentansprüche

1. Unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen vernetzbare Polymere, deren Durchschnittsmolekulargewicht mindestens 1000 beträgt und die pro Molekül durchschnittlich mehr als zwei Maleinimidgruppen der Formel I

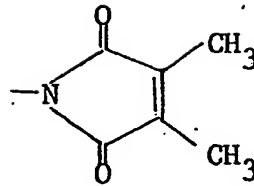


aufweisen, worin R und R₁ unabhängig voneinander, Alkylgruppen mit höchstens 4 Kohlenstoffatomen, oder R und R₁ zusammen die Ergänzung zu einem fünf- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bedeuten.

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieselben Maleinimidgruppen der Formel



vorzugsweise der Formel

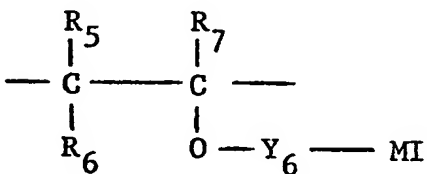
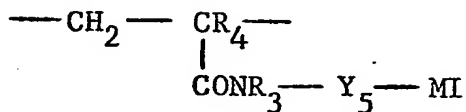
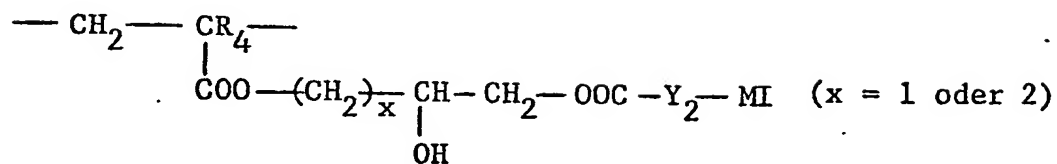
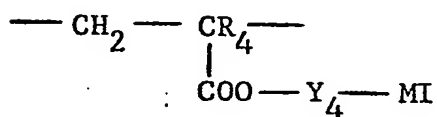
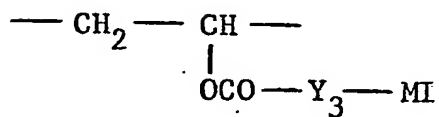
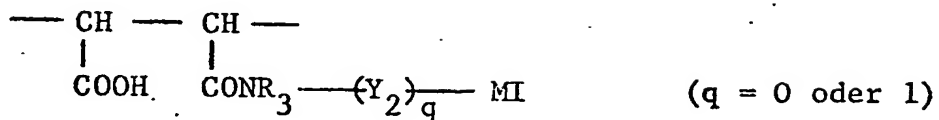
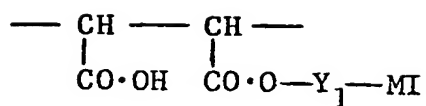


enthalten.

3. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um polymere Verbindungen aus der Gruppe Polyester, Polyesteramide, Polyamide, Polyimide, Polyamid-imide, Polyester-amid-imide, Polyäther, Polyamine (einschliesslich Polyimine), Polyurethane, Polykondensate auf der Basis Phenol-Formaldehyd (Novolake), Polysaccharide, Gelatine, Organopolysiloxane und Polymere, welche durch Homo- oder Copolymerisation von reaktive C=C-Doppelbindungen enthaltenden Monomeren entstehen, handelt.

4. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Homo- oder Copolymerisate von reaktive C=C-Doppelbindungen enthaltenden Monomeren mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 1 000 000 handelt, und dass dieselben die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln

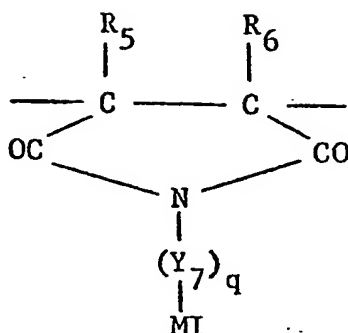
2626769



und

115

609882/1039



enthalten, in denen

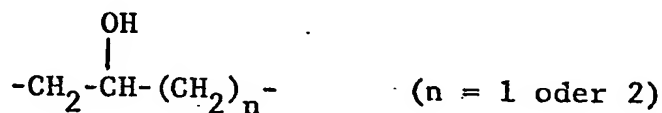
MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

Y₂ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder araliphatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (jeweils insgesamt höchstens bis 18 C-Atome enthaltend)

bedeuten,

in denen

Y₁ dieselbe Definition wie Y₂ hat oder die Gruppierung

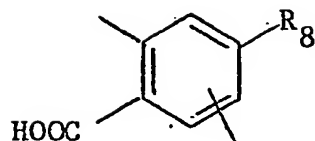


darstellt,

Y₃ dieselbe Definition wie Y₂ hat oder die Gruppierung

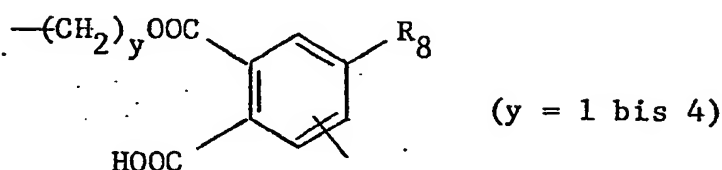
116

60.9882/1039



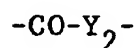
darstellt,

Y_4 dieselbe Definition wie Y_2 hat oder die Gruppierung



darstellt,

Y_5 dieselbe Definition wie Y_2 hat oder die Gruppierung



darstellt,

Y_6 dieselbe Definition wie Y_2 hat, vorzugsweise einen aliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen Rest bedeutet,

Y_7 dieselbe Definition wie Y_2 hat, wobei q vorzugsweise 0 ist,

und in denen

R_3 H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen,

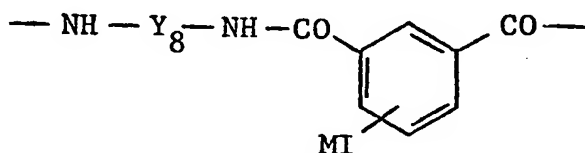
R_4 H oder Alkyl, vorzugsweise Methyl,

R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander H, Halogen, Cyano, Alkyl, Aryl, Aralkyl, vorzugsweise jedoch H,

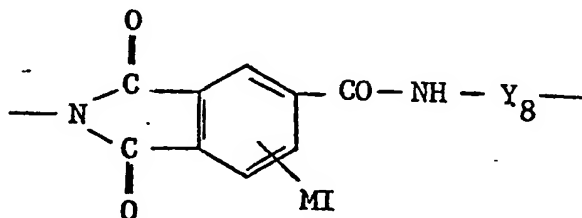
und

R_8 -H, -COOH oder $-COO(CH_2)_zCH_3$ ($z = 0$ bis 18) bedeuten.

5. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyamide oder Polyamid-imide mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 50 000 handelt, und dass dieselben die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln



und



enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

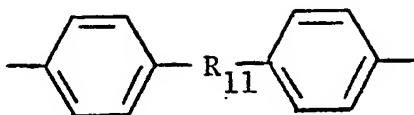
Y_8 einen aliphatischen Rest mit mindestens 2 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen, oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-

2626769

aromatischen Rest (mit jeweils höchstens bis zu
18 C-Atomen)

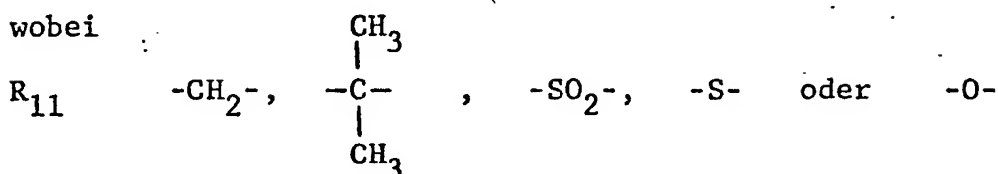
oder

einen Rest der Formel



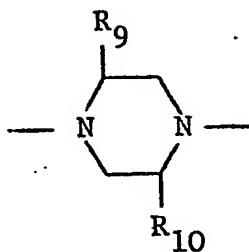
darstellen,

wobei



bedeutet,

und wobei im Falle der Polyamide der Rest $-\text{NH}-Y_8-\text{NH}$
auch die Gruppierung

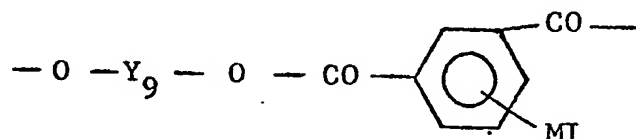


darstellen kann, in der

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander H, Methyl oder Phenyl
sein können.

6. Polymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Copolyamide oder Copolyamid-imide handelt, welche ausser den die Maleinimidgruppen tragenden Molekülkettengliedern solche Molekülkettenglieder aufweisen, welche sich von maleinimidgruppenfreien Comonomeren, d.h. von Dicarbonsäuren oder kondensationsfähigen Dicarbonsäurederivaten, vorzugsweise Isophthaloylchlorid und Sebacinsäurechlorid, und/oder diprimären bzw. disekundären Aminen ableiten.

7. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyester mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 50 000 handelt, und dass dieselben die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel

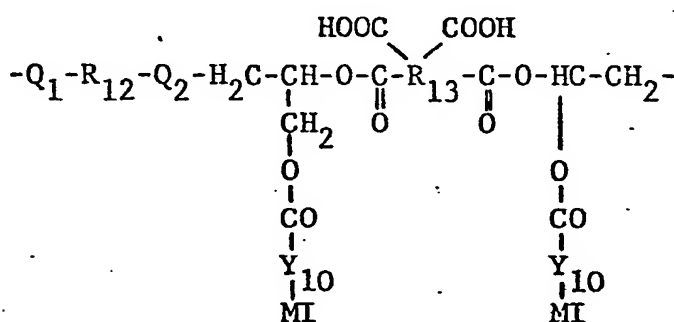


enthalten, in der

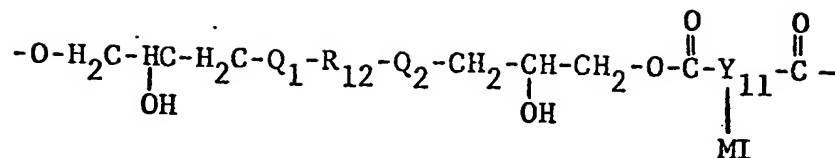
MI der Maleinimidgruppe der Formel I

Y_9 einen aliphatischen Rest mit mindestens 2 C-Atomen oder einen cycloaliphatischen oder araliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen) bedeuten.

9. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polymere vom Typ der Polyester mit Durchschnittsmolekulargewichten von mindestens 1 000 handelt, welche durch Reaktion von Epoxidgruppen enthaltenden Monomeren mit Carboxylgruppen oder Dicarbonsäureanhydridgruppen enthaltenden Monomeren entstanden sind, und dass dieselben der Maleimimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel



und



enthalten, in denen

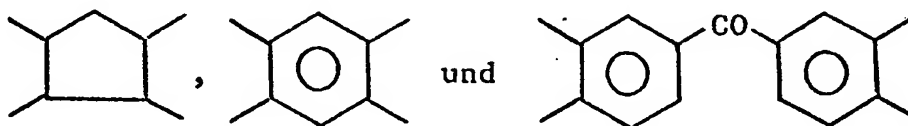
MI die Maleinimidgruppe der Formel I,

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander $-NR_{16}-$ oder $-O-$, wobei

R_{16} = Wasserstoff, Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt, und

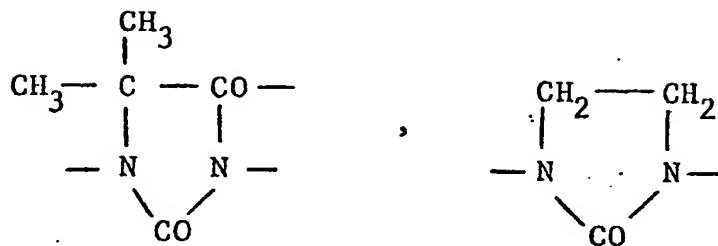
R_{12} , Y_{10} und Y_{11} unabhängig voneinander einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen), bedeuten, und

R_{13} dieselbe Definition wie R_{12} hat oder aber eine der Gruppierungen

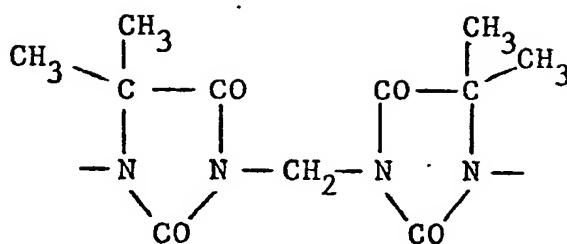


darstellt,

und wobei im Falle der zuerst angegebenen Formel der Molekülrest $-Q_1-R_{12}-Q_2-$ auch eine Gruppe der Formeln



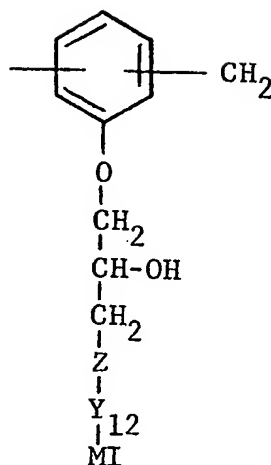
und



bedeuten kann.

10. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polykondensate auf der Basis von Phenol-Formaldehyd (Novolake) mit Durchschnittsmolekulargewichten von mindestens 1 000 handelt, und dass dieselben die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel

2626769



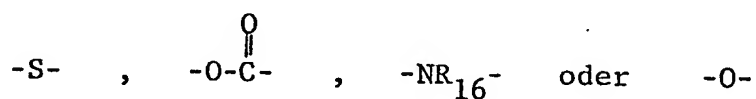
enthalten, in der

MI die Maleinimidgruppe der Formel I und

Y_{12} einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (mit jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen)

darstellen,

Z eine der Gruppierungen



bedeutet,

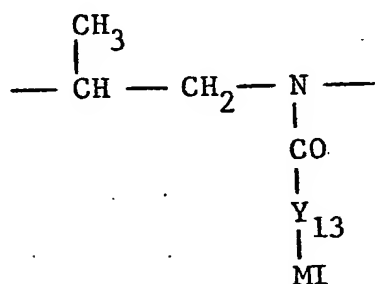
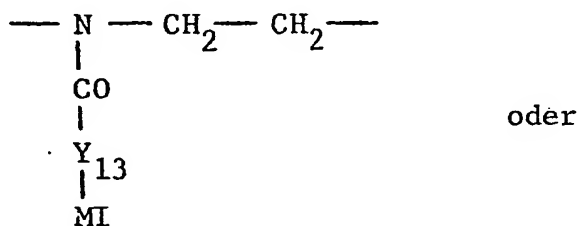
wobei R_{16} für Wasserstoff oder Alkyl mit 1-4 C-Atomen oder Phenyl steht,

wobei diese Polykondensate auch noch freie Glycidyl- und/oder freie OH-Gruppen aufweisende Molekülkettenglieder neben den die Maleinimidgruppe tragenden Molekülkettengliedern aufweisen können.

124

609882/1039

11. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polyäthylenimine mit Durchschnittsmolekulargewichten zwischen 1 000 und 1 000 000 handelt, und dass dieselben die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formeln



enthalten, in denen

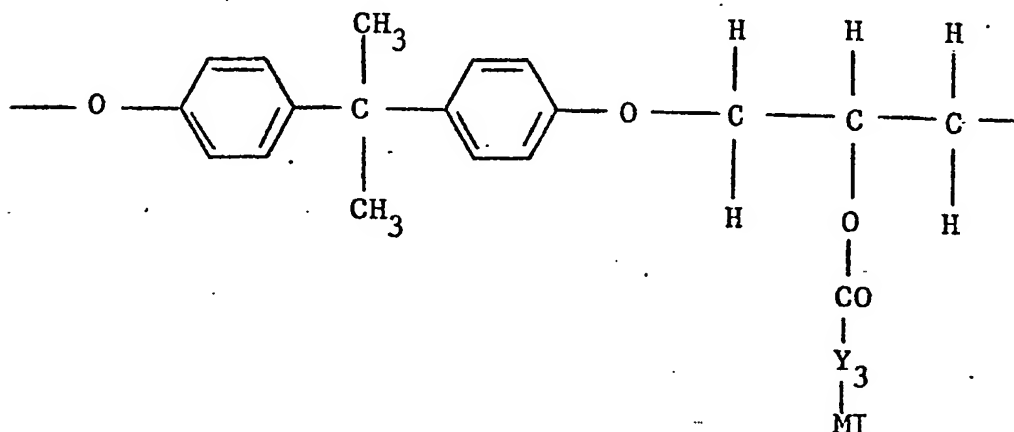
MI die Maleinimidgruppe der Formel I

und

Y₁₃ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (jeweils insgesamt höchstens 18 C-Atomen) bedeuten.

12. Polymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

dass es sich um Polymerisate auf Polyätherbasis (insbesondere Phenoxyharze) mit durchschnittlichen Molekulargewichten von 1 000 bis 1 000 000, welche die Maleinimidgruppen der Formel I in Molekülkettengliedern der Formel

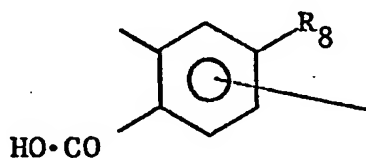


enthalten, in denen

MI die Maleinimidgruppe der Formel I

und

Y₃ einen aliphatischen oder cycloaliphatischen oder carbocyclisch-aromatischen oder araliphatischen oder heterocyclisch-aliphatischen oder heterocyclisch-aromatischen Rest (jeweils insgesamt höchstens bis 18 C-Atome enthaltend) oder die Gruppierung



bedeutet,

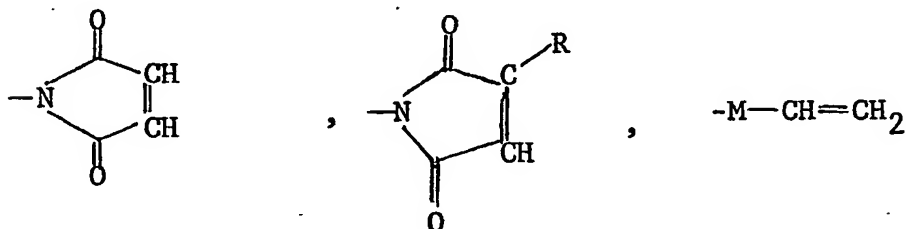
126

609882/1039

wobei R_8 für $-H$, $-COOH$ oder $-CO \cdot O(CH_2)_2CH_3$ ($z = 0$ bis 18) steht.

13. Verfahren zur Herstellung polymerer Verbindungen der im Anspruch 4 angegebenen Charakteristik, dadurch gekennzeichnet, dass man Monomere, die einerseits einen Maleinimidrest der Formel I und andererseits eine von der in diesem Maleinsäureimidrest vorhandenen Äthylenisch ungesättigten Gruppe verschiedene, ebenfalls Äthylenisch ungesättigte Gruppe, welche leichter als die Maleinimidgruppe der Formel I polymerisierbar ist, enthält, gegebenenfalls zusammen mit anderen Äthylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Verbindungen, mittels radikalischer Initiatoren polymerisiert.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man solche Monomere, die einerseits einen Maleinimidrest der Formel I und andererseits eine von der in diesem Maleinimidrest vorhandenen Äthylenisch ungesättigten Gruppe verschiedene, ebenfalls Äthylenisch ungesättigte Gruppe enthalten, einsetzt, welche als die zuletzt genannte Gruppe eine solche aus der Reihe



und $\begin{array}{c} \text{-M-C=CH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array}$ enthalten, wobei

R eine Alkylgruppe mit höchstens 4 C-Atomen und M Sauerstoff oder einen der Reste $\text{-O}\cdot\text{CO-}$, $\text{-NH}\cdot\text{CO-}$ oder $\text{-CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO-}$ bedeuten.

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung durchgeführt wird.

16. Verwendung der in einem der Ansprüche 1 bis 12 beanspruchten Polymeren zur Vernetzung unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen.

17. Verwendung der in einem der Ansprüche 1 bis 12 beanspruchten Polymeren zur Erzeugung von Abbildungen unter Vernetzung durch den Einfluss elektromagnetischer Wellen.

18. Verfahren zum Vernetzen der Polymere der in einem der Ansprüche 1 bis 12 angegebenen Charakteristik unter dem Einfluss elektromagnetischer Wellen, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in Gegenwart von Stabilisatoren erfolgt, vorzugsweise in Gegenwart von Triplettsensibilisatoren, die eine Triplettenenergie von mehr als 50 kcal aufweisen.

19. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 18 zur Erzeugung photographischer Abbildungen.

20. Material zur Herstellung photographischer Abbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass es auf einem Träger mit einer Metallschicht, vorzugsweise eines Aluminium-Silber- oder Kupferschicht, unmittelbar über der letzteren eine Schicht eines Polymers der in einem der Ansprüche 1 bis 12 angegebenen Charakteristik enthält.

21. Verwendung des Materials nach Anspruch 20, zur Herstellung eines metallischen, elektrisch leitenden Musters, dadurch gekennzeichnet, dass man ein als Metallschicht eine Silber- oder Kupferschicht enthaltendes Material bildmässig belichtet, die durch Photovernetzung entstandene Abbildung durch Entfernung der nicht vernetzten Anteile entwickelt und an den so entstandenen Nichtbildstellen das Metall wegätzt.

22. Material zur Herstellung photographischer Abbildungen bestehend aus einem transparenten Träger, vorzugsweise einem Polymer-Film, auf welchem unmittelbar eine Schicht eines Polymers gemäss der Ansprüche 1 bis 12 angebracht ist.

23. Material zur Herstellung photographischer Abbildungen nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es zwischen dem transparenten Träger und der darauf angebrachten Schicht eines Polymers gemäss der Ansprüche 1 bis 12 eine oder mehrere, vorzugsweise eine, haftvermittelnde Schicht enthält.

130

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.